

**Über die Struktur des
2-Carboxyformazylbenzol-Nickels**

1958

Werner Freiesleben

ÜBER DIE STRUKTUR DES
2-CARBOXYFORMAZYLBENZOL-NICKELS

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Werner Freiesleben

aus München (Deutschland)

München 1958



Druck: H. u. E. Steinbauer, München 2

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissen-
schaftlichen Fakultät

auf Antrag der

Herren Professoren F. Grün

W. Kuhn

Basel, den 10. Juni 1958

gez. Kuno Meyer

Dekan.

Dem Andenken meiner lieben Mutter

und meinem lieben Vater

Besonders danken möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. F. Grün, unter dessen Leitung diese Dissertation entstand. Seine Vorschläge und Hinweise halfen mir immer wieder, Schwierigkeiten zu überwinden; seinen Bemühungen um die Finanzierung der Arbeit danke ich grosse Entlastung; sein persönliches Entgegenkommen wird mir die Zeit in Basel in guter Erinnerung halten.

Danken möchte ich auch Herrn Prof. W. Kuhn, dem Vorstand des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Basel für sein Interesse an dieser Arbeit und für die Bereitstellung von Institutsmitteln.

Dem Kuratorium der Cibastiftung in Basel bin ich für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
A. Ausgangssituation.	
1. Kenntnisse über das 2-Carboxyformazylbenzol-nickel bei Beginn der Arbeit	2
2. Kenntnisse über ähnliche Komplexe	4
3. Offene Fragen; Problemstellung der Arbeit	5
B. Experimente.	
1. Chemische Untersuchungen	7
2. Physikalische Untersuchungen	8
a) Molekulargewicht	8
b) Absorptionsspektren	10
c) Magnetische Suszeptibilitäten	13
3. Untersuchungen verwandter Verbindungen	22
a) Variation des Komplexbildners	22
b) Variation des Zentralatoms	32
C. Auswertung der Ergebnisse	
1. Zusammenfassung der gefundenen Eigenschaften	33
2. Theoretische Betrachtungen	34
3. Vorschlag einer neuen Strukturformel für das 2-Carboxyformazylbenzol-nickel	36
Vorschläge für die Weiterführung der Arbeit	37
Zusammenfassung	38
Literatur	39
Anhang (Einzelheiten der Versuche; Messergebnisse)	41
Curriculum vitae	

Einleitung

P. Pfeiffer [1], R. Wizinger [2] [3] und andere Autoren [4] [5] [6] [7] [8] beschreiben Kupfer- und Nickelkomplexe organischer Verbindungen mit drei Liganden am Metallatom. Diese ungewöhnliche Koordinationszahl gab den Anstoß zu dieser Arbeit. Am Beispiel der Nickelverbindung des 2-Carboxyformazylbenzols sollte die Struktur der Komplexe physikalisch-chemisch untersucht werden. Im Vordergrund stand die Anwendung magnetochemischer Methoden zum Studium der Bindungsverhältnisse um das Zentralatom. Für die Wahl des 2-Carboxyformazylbenzol-nickels waren zwei Gründe ausschlaggebend: Einerseits die leichte Zugänglichkeit des Komplexbildners, andererseits die magnetischen Eigenschaften des Nickels, das —im Gegensatz zum zweiwertigen Kupfer— beim Einbau in Komplexe je nach der Bindungsart sein magnetisches Moment ändert. Die Lösung der Aufgabe forderte dreierlei:

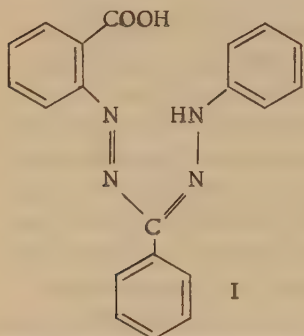
1. die Überprüfung und Bestätigung der Formelrichtigkeit des Komplexes,
2. die Bestimmung seiner physikalischen Eigenschaften; (zur Messung der magnetischen Suszeptibilitäten musste eine Apparatur gebaut werden) ausserdem, zum Vergleich, die Untersuchung ähnlicher Komplexe,
3. die theoretische Auswertung der Ergebnisse.

Diese Arbeiten werden im folgenden beschrieben. Der erste Abschnitt enthält einen Überblick über die Ausgangssituation, im zweiten Abschnitt werden chemische und physikalische Untersuchungen am Komplex und verwandten Verbindungen beschrieben, der dritte Teil enthält neben einer Zusammenstellung der experimentellen Befunde und theoretischen Betrachtungen die Auswertung und das Resultat der Arbeit.

A. Ausgangssituation

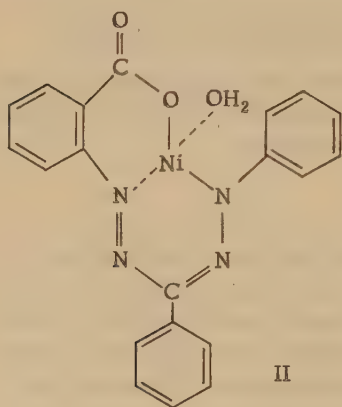
1) Kenntnisse über das 2-Carboxyformazylbenzol-nickel bei Beginn der Arbeit.

a) Darstellung und Formulierung.



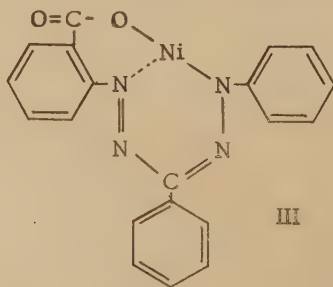
Bei Untersuchungen über Komplexe, in denen das Metall bicyclischen, orthokondensierten Ringsystemen angehört, stellten R. Wizinger u. V. Biro [2] in der Formazylreihe das 2-Carboxyformazylbenzol (I) dar durch Kuppeln von diazotierter Anthranilsäure mit Benzaldehydphenylhydrazon in stark alkalischer Lösung. Mit zweiwertigem Nickel bildete diese Formazylcarbonsäure leicht einen Komplex. Die Autoren erwarteten, dass der Formazylkörper drei Koordinationsstellen am Metall besetzen und die vierte Koordinations-

stelle durch einen geeigneten Liganden wie Wasser, Ammoniak oder dergl. ausgefüllt würde. V. Biro beschreibt auch den Komplex mit 1 Mol Wasser [9] und

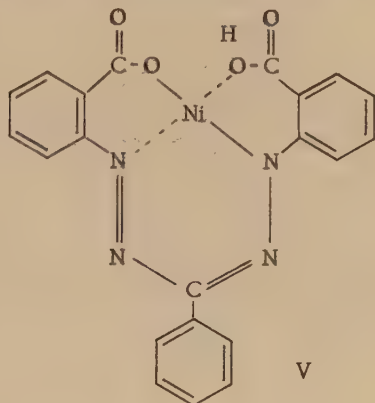
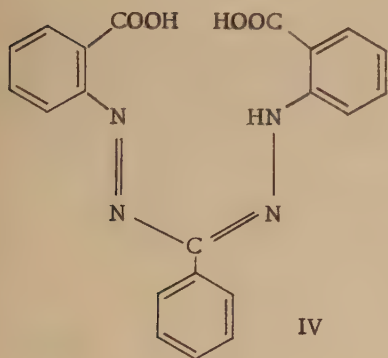


gibt die Struktur II an. Die Substanz liess sich jedoch trocknen und die Analysen dieser getrockneten Verbindung ergaben, dass der Komplex die stöchiometrische Zusammensetzung 1 Metall : 1 Formazyl hat und keine weiteren Liganden enthält. Die Struktur des Formazylkörpers war nach zahlreichen Arbeiten (bei K. Goettgens [10] findet sich ein sehr ausführliches Literaturverzeichnis darüber) hinreichend gesichert, so dass R. Wizinger annahm, die vierte Koordinationsstelle sei unbesetzt. Er kam zu folgender Formulierung (III) und bezeichnete diese und ähnliche Ver-

bindungen als Komplexe mit „koordinativer Lücke“.



b) Eigenschaften. R. Wizinger u. V. Biro [2] erhielten den Nickelkomplex des 2-Carboxyformazylobenzols in Form feiner, dunkelgrüner Kristalle. Sie zersetzen sich oberhalb 270° , in Chloroform, Chlorbenzol und Pyridin sind sie mit intensiv grüner Farbe löslich. Eisessig spaltet den Komplex bereits in der Kälte; mit konzentrierter Schwefelsäure tritt intensive Violettfärbung auf. Ammoniak, Pyridin und andere Amine liefern kein Additionsprodukt [2]. Auch nach der Einführung einer zweiten Carboxylgruppe in 2'-Stellung zum 2,2'-Dicarboxyformazylobenzol (IV) bildete sich mit Nickel kein tricyclischer Komplex (z. B. V);

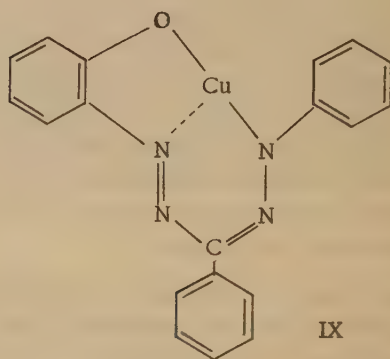
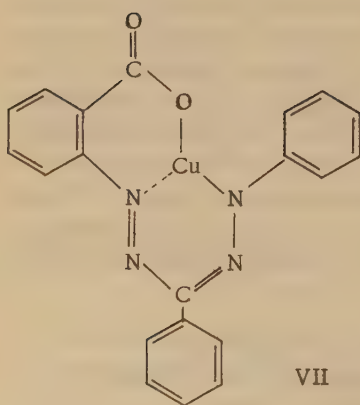
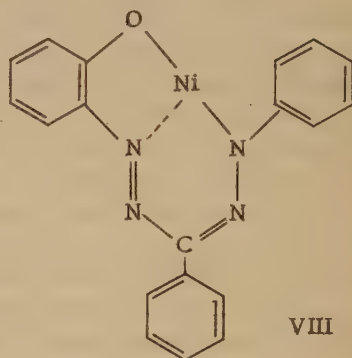
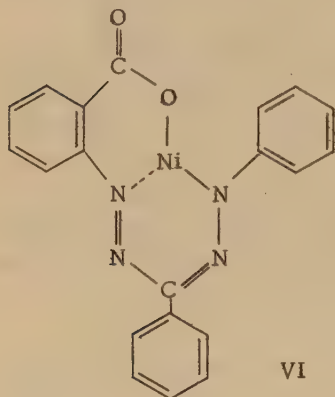


es wurde vielmehr eine dem 2-Carboxyformazylobenzol-nickel analoge Verbindung erhalten, die noch eine freie Carboxylgruppe enthielt. Dafür spricht, dass sich die Verbindung in wässrigem Alkali löste, die gleiche Farbe aufwies wie das 2-Carboxyformazylobenzol-nickel und das gleiche Verhalten gegen Amine zeigte. Koordinativ ungesättigt verhielten sich die Nickelkomplexe des 2-Carboxyformazylobenzols und des 2,2'-Dicarboxyformazylobenzols nur in Pyridinlösung bei Zugabe von Äthanolamin. Es erfolgte in der Kälte ein Farbumschlag nach blauviolett, der beim Erhitzen verschwand, beim Abkühlen wieder auftrat. R. Wizinger u. V. Biro schlossen aus diesem Farbwechsel auf die Ausfüllung der koordinativen Lücke bzw. das Auftreten einer Additionsverbindung, die jedoch in fester Form nicht fassbar war [2].

Zweierlei fällt demnach beim 2-Carboxyformazylobenzol-nickel auf: seine koordinativ ungesättigte Formulierung und demgegenüber seine Unfähigkeit, stabile, koordinativ gesättigte Additionsverbindungen zu bilden.

2) Kenntnisse über ähnliche Komplexe.

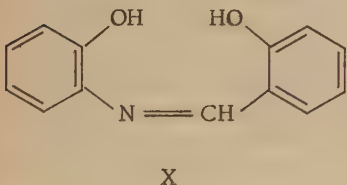
In der Formazylreihe stellten R. Wizinger und Mitarbeiter eine Reihe weiterer Komplexe des Nickels und des Kupfers dar, in denen das Metall koordinativ ungesättigt formuliert werden musste. Es sind im wesentlichen vier Grundtypen (VI - IX), von denen sich die Verbindungen durch Substitution ableiten lassen. (Eine ausführliche Zusammenstellung von Formazylverbindungen findet sich bei A. W. Nineham [11].



Unter den Eigenschaften der Komplexe fällt besonders auf, dass die Fähigkeit, stabile Additionsprodukte mit nucleophilen Reagenzien zu bilden, sich mit wechselnden Substituenten stark ändert. Vom 2-Carboxyformazylbenzol-nickel lässt sich keine Additionsverbindung isolieren; beim 2-Hydroxyformazylbenzol-nickel gibt es neben dem koordinativ ungesättigten Komplex eine gut kristallisierbare Pyridinadditionsverbindung. Wird der Phenylkern am meso-Kohlenstoffatom der Formazankette durch eine Cyangruppe ersetzt, so ist der Komplex mit koordinativer Lücke nicht fassbar — es ist nur eine Additionsverbindung mit Pyridin oder dgl. beständig [3]. Die Ausfüllung der koordinativen Lücke ist dabei jedesmal von einem charakteristischen Farbwechsel des Komplexes begleitet.

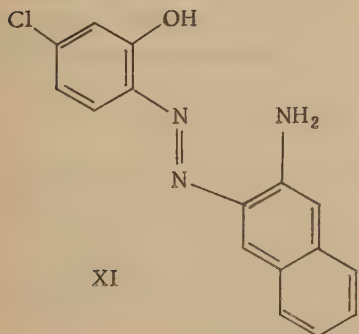
Durch Substituenten beeinflussbar ist auch die Säurebeständigkeit der Verbindungen, z. B. durch Einführung von Carboxyl-, Nitro- oder Sulfogruppen in die Phenylkerne an den Kohlenstoffatomen 1 und 5 der Formazankette [3].

Weitere Komplexe ähnlicher Art, von denen hier nur Beispiele erwähnt werden sollen, finden sich in der Reihe der o,o'-Dihydroxyazoverbindungen, bei den Eriochromfarbstoffen, sowie bei Verbindungen vom Typ des Salicylaldehyd-o-hydroxyphenyl-imins (X). Vgl. [1] [4] [5] [6] [7] [8].



3) Offene Fragen; Problemstellung der Arbeit.

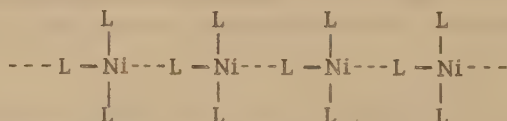
Die Koordinationszahl drei ist bei Nickel und Kupfer so ungewöhnlich, dass man sich vor allem veranlasst sieht zu prüfen, ob den Komplexen nicht Formeln zukommen, in denen das Nickelatom von vier Liganden umgeben ist. Der vierte Ligand könnte dabei entweder ein fremdes Teilchen oder ein weiteres Komplexmolekül sein.



C. F. Callis et al. [12] geben in Untersuchungen über Farblacke für Nickelkomplexe ähnlicher Verbindungen (z. B. XI) stets Wasser oder Hydroxylgruppen an der vierten Koordinationsstelle an. Aus diesem Widerspruch mit den Formulierungen R. Wizingers ergibt sich als erste Aufgabe die Überprüfung

der Formelrichtigkeit der Komplexe. Die Abwesenheit von Wasser oder Hydroxylgruppen müsste möglichst direkt — auf eine von Verbrennungsanalysen unabhängige Art bewiesen werden. Geprüft werden müsste ferner, ob in einer Lösung des Komplexes Lösungsmittel als vierter Ligand angelagert wird.

Die Möglichkeit, dass ein weiteres Komplexmolekül die vierte Koordinationsstelle besetzt, dass also Molekülverkettung stattfindet, wird bei K. Goettgens [10] erwähnt. Es wäre eine Assoziation nach dem Schema:



wobei L einen Liganden symbolisiert.

Diese Assoziation kann sowohl in Lösung als auch beim Festkörper auftreten. Die nächsten Aufgaben sind demnach die Bestimmung der Molekülgrösse in Lösung und die Untersuchung von Eigenschaften, die Hinweise auf den Gitteraufbau der festen Substanz geben, z. B. Sublimierbarkeit, Löslichkeiten etc.

Ist die Zusammensetzung und die Molekülgrösse der Substanz ermittelt, erhebt sich die Frage nach den Bindungsverhältnissen. Dazu soll vor allem die Untersuchung des magnetischen Verhaltens dienen. Die Experimente, die zur Lösung der gestellten Fragen beitragen, sind im nächsten Abschnitt beschrieben.

B. Experimente

1) Chemische Untersuchungen.

Das 2-Carboxyformazylbenzol-nickel wurde nach der Vorschrift von R. Wizinger u. V. Biro [2] hergestellt: die heisse, alkoholische Lösung des Formazyls wird mit einer wässrigen Lösung von Nickelsulfat versetzt. Sind beide Lösungen schwach ammoniakalisch, so fällt beim Verdünnen mit Wasser der Komplex in feinen Kristallen aus. Das Rohprodukt wird durch mehrfaches Umlösen aus Chloroform gereinigt, wobei ein amorphes Pulver erhalten wird [2]. Es gelang mir, den Komplex auch durch Umkristallisation aus Benzol oder aus Alkohol zu reinigen. Aus Alkohol erhielt ich feine, nadelförmige Blattchen bis zu 1 mm Länge (Fig. 1).

Nach den Erfahrungen V. Biros [9] enthält der so hergestellte Komplex noch 1 Mol Wasser. Die Substanz wurde deshalb bei 100° unter 10^{-2} mm Hg 24 Stunden getrocknet. Dabei wurde ein Gewichtsverlust festgestellt, der ungefähr einem Mol Wasser in der Verbindung entsprach. Bei weiterem Trocknen blieb die Substanz gewichtskonstant. Dieses Verhalten konnte mit weiteren Präparaten reproduziert werden.

Die Analysen der getrockneten Substanzen ergaben, dass ein Atom Nickel pro Molekül Formazylcarbonsäure gebunden wurde und der Komplex keine weiteren Liganden enthielt. Dies entsprach dem Befund von R. Wizinger u. V. Biro.

Nun sollte unabhängig von Verbrennungsanalysen bestätigt werden, dass der getrocknete Komplex frei von Wasser (oder Hydroxylgruppen) ist. Diese Liganden können nur bei der Darstellung (in wässrig alkoholischer Lösung) vom Komplex aufgenommen werden. Wird bei allen Operationen während der Herstellung des Komplexes Wasser verwendet, in dessen Sauerstoff das Isotop ^{18}O angereichert ist, so bietet sich eine Möglichkeit, die Abwesenheit von Wasser (oder Hydroxylgruppen) auf die gewünschte Art zu beweisen. Man teilt die mit markiertem Wasser hergestellte Verbindung in zwei Hälften. Die eine Hälfte bleibt ungetrocknet, die andere wird bei $100^{\circ}/10^{-2}$ mm Hg 24 Stunden getrocknet. In beiden Proben wird anschliessend der Gehalt an ^{18}O bestimmt. Im ersten Fall soll der ^{18}O -Gehalt der Probe erhöht sein und 1 Mol Wasser im Komplex entsprechen, die zweite Probe soll keinen erhöhten ^{18}O -Gehalt mehr aufweisen.

Ich beschreibe hier kurz die Methode, den Gehalt an markiertem Sauerstoff im Komplex zu bestimmen. Sie wurde in ihrer experimentellen Durchführung von Herrn Dr. Max Thürkauf (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel) vorgeschlagen. Man erhitzt die Substanz unter Luftausschluss mit einer bekannten Menge Kohlendioxyd, dessen Sauerstoff natürlichen, vorher bestimmten ^{18}O -Gehalt hat. Dabei zersetzt sich die Substanz und man darf annehmen, dass

sich die in ihr enthaltenen ^{18}O -Atome durch Austausch statistisch über den insgesamt vorhandenen Sauerstoff verteilen. Anschliessend trennt man das Kohlendioxyd ab und bestimmt erneut seinen ^{18}O -Gehalt im Massenspektrometer. Hieraus ergibt sich nach einer Mischungsrechnung der ^{18}O -Gehalt der Substanz. In Vorversuchen muss festgestellt werden, dass bei der Zersetzung der Substanz keine Spaltprodukte der Masse 46 entstehen, die das Ergebnis verfälschen würden. Die Einzelheiten der Durchführung sind im Anhang beschrieben.

Nach dieser Methode wurden die Versuche durchgeführt. Die Substanz war — wie erwähnt — unter ausschliesslicher Verwendung markierten Wassers dargestellt worden. Der Testversuch mit der ungetrockneten Probe hatte zunächst ein überraschendes Ergebnis: der ^{18}O -Gehalt der Probe entsprach nicht 1 Mol Wasser — wie nach den Ergebnissen der gravimetrischen Bestimmungen erwartet wurde — sondern nur ca. 0,05 Mol Wasser in der Verbindung. Dieser Widerspruch ergab sich auch bei weiteren Versuchen. Er konnte nicht völlig aufgeklärt werden. Es ergab sich jedoch im Lauf der Untersuchungen, dass man mit Hexan bei verschiedenen, nach der gleichen Vorschrift hergestellten Präparaten stets ca. 2% Komplexbildner als Verunreinigung herauslösen konnte. Der Komplexbildner, der einen Schmelzpunkt von $181/182^\circ$ hat, beginnt ausserdem bei ca. 120° und 10^{-2} mm Hg zu sublimieren. Es scheint somit wahrscheinlich, dass die bei den langen Trockenzeiten beobachteten Gewichtsabnahmen nicht als Wasserverluste zu werten, sondern auf ein Absublimieren von Komplexbildner zurückzuführen sind.

In den bei 100° getrockneten Proben konnte wiederholt kein erhöhter ^{18}O -Gehalt festgestellt werden, während in unvollständig getrockneten Proben der ^{18}O -Gehalt deutlich erhöht war. Demnach wird allenfalls bei der Darstellung aufgenommenes Wasser beim Trocknen wieder abgegeben und es werden auch keine Hydroxylgruppen aufgenommen.

Die von R. Wizinger angegebene chemische Zusammensetzung der Substanz ist somit bestätigt. Der Komplex hat die Bruttoformel $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4\text{Ni}$. Weitere chemische Untersuchungen wurden am 2-Carboxyformazylobenzol-nickel nicht durchgeführt.

2) Physikalische Untersuchungen.

a) Molekulargewicht. Die Bestimmung der Molekülgrösse musste nun ergeben, ob tatsächlich ein Molekül existiert, in dem Nickel die Koordinationszahl drei hat oder ob eine koordinative Absättigung durch Molekülverkettung erfolgt. Einfach zu lösen war die Frage nach der Assoziation in Lösung. Dazu wurde zunächst die Löslichkeit des 2-Carboxyformazylobenzol-nickels in absolutem Benzol ermittelt, um die Anwendbarkeit der kryoskopischen Methode zur Molekular-



Fig 1 Kristalle des 2 CarboxyformozybenzolNickels unter dem Mikroskop

gewichtsbestimmung festzustellen. Es lösen sich ca. 5 g des Komplexes in 1 l absoluten Benzols bei 20°. Diese Löslichkeit gestattet die Anwendung einer Lösungskonzentration, bei der nach der üblichen Beckmannmethode¹ die Gefrierpunktserniedrigung der Lösung mit einer Genauigkeit bestimmt werden kann, die sicher zwischen monomerer oder dimerer (bzw. polymerer) Form unterscheiden lässt. In Vorversuchen wurde festgestellt, dass der Einfluss der Luftfeuchtigkeit während der Bestimmungen keinen wesentlichen Fehlerbeitrag liefert und vernachlässigt werden kann. In Tabelle I sind die gefundenen Gefrierpunktserniedrigungen und die daraus berechneten Molekulargewichte zusammengestellt. (Die Einzelheiten der Messungen sind im experimentellen Anhang beschrieben.)

Tabelle I

Einwaage	Δt	Molekulargewicht
78.4 mg	$0.058^\circ \pm 0.006^\circ$	390 ± 40
28.3 mg	$0.023^\circ \pm 0.006^\circ$	370 ± 95
17.0 mg	$0.013^\circ \pm 0.006^\circ$	380 ± 175

Kryoskopische Molekulargewichte von 2-Carboxyformazylbenzol-nickel in abs. Benzol. Alle Bestimmungen wurden mit 20 ml Lösung durchgeführt.

Daneben wurde ebullioskopisch bei einer Einwaage von 35.8 mg Komplex in 20 ml absoluten Benzols eine Siedepunktserhöhung von 0.015° beobachtet aus der sich ein Molekulargewicht von 370 ± 145 errechnet. Das einfache Formelgewicht der Verbindung beträgt 400.9. Das 2-Carboxyformazylbenzol-nickel hat somit in absolutem Benzol einfaches Molekulargewicht und ist nicht assoziiert.

Hier erhebt sich der Einwand, dass ein Benzolmolekül die vierte Koordinationsstelle besetzen könnte. Die Molekulargewichtsbestimmung ist zu unempfindlich, um dies zu entscheiden. Es wurde deshalb versucht, den Komplex in Hexan zu lösen in der Annahme, dass eine Koordination dieses gesättigten Kohlenwasserstoffs sehr unwahrscheinlich ist. Es lösen sich ca. 50 mg 2-Carboxyformazylbenzol-nickel in 1 l Hexan bei 70°. Das verwendete Hexan war sorgfältig von aromatischen Bestandteilen befreit worden. Das Molekulargewicht wurde in Hexan

¹ Es wurde nach einer Praktikumsvorschrift aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Basel gearbeitet.

nicht bestimmt. Es wurde aus der Übereinstimmung der Absorptionsspektren in abs. Benzol und in Hexan geschlossen, dass die vierte Koordinationsstelle des Nickels nicht von Benzol besetzt ist (s. u.).

Die Bestimmung der Molekülgrösse in der festen Substanz ist — wie stets — ein schwieriges Problem. Es geht dabei um die Frage, ob sich das Kristallgitter aus einzelnen Molekülen aufbaut wie z. B. beim Naphtalin, ob einzelne Ketten oder Schichten untereinander verbunden sind wie z. B. bei Cellulose oder Graphit, oder ob der ganze Kristall ein Riesenmolekül darstellt wie z. B. Kochsalz.

Anhaltspunkte zur Beantwortung der Frage geben jedoch einige Eigenschaften des 2-Carboxyformazylnickels. Zunächst seine Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Chlorbenzol, Benzol, Aceton u. ä., die bereits von R. Wizinger beschrieben ist. Daneben meine Beobachtung, dass der Komplex aus Benzol kristallin erhältlich ist und unter 10^{-3} mm Hg kurz unterhalb seines Zersetzungspunkts zu sublimieren beginnt. Dies spricht eher dafür, dass in der festen Substanz ein Gitter aus kleineren Teilchen vorliegt und ein Aufbau aus grösseren Molekülverbänden unwahrscheinlich ist.

b) Absorptionsspektren. Fig. 2 bis 5 zeigen Absorptionsspektren des 2-Carboxyformazylnickels in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Spektren stimmen ziemlich überein. Man darf deshalb annehmen, dass in allen Lösungen gleiche Moleküle sind. Dabei fällt auf, dass auch die Gegenwart von Wasser (Fig. 4) und Pyridin (Fig. 5) keine wesentliche Veränderung des Spektrums mit sich bringt, dass also zwischen dem 2-Carboxyformazylnickel und Wasser bzw. Pyridin keine stärkere Wechselwirkung (z. B. Addition an der koordinativen Lücke) stattfindet.

Die experimentellen Einzelheiten der Aufnahme der Spektren sind im Anhang beschrieben.

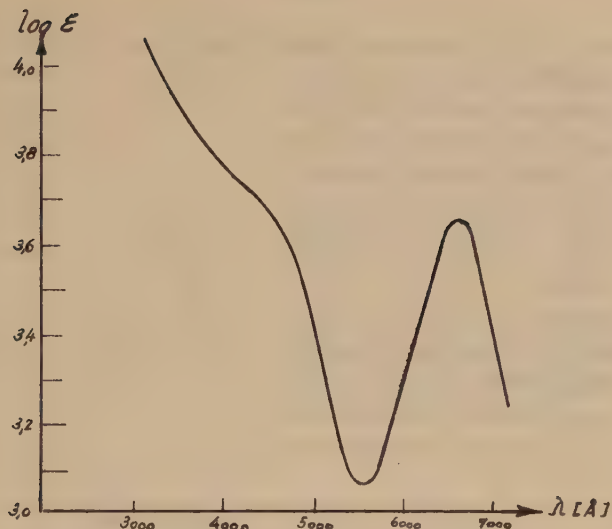


Fig. 2 Spektrum des 2-Carboxyformazylbenzol-nickels
(getrocknet) in abs. Benzol. $c = 5.647 \cdot 10^{-6}$ Mol/l.

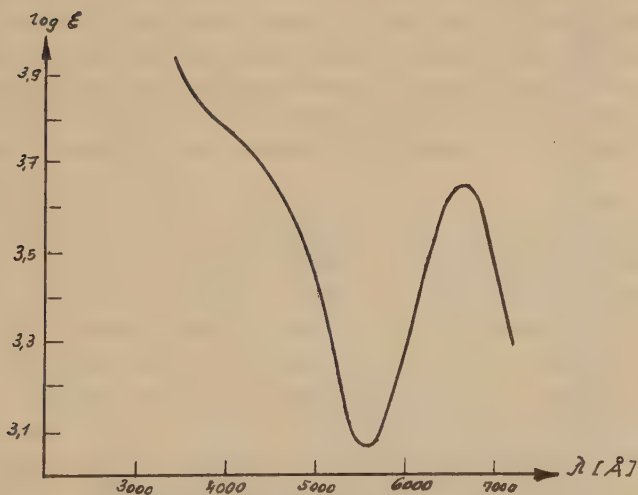


Fig. 3 Spektrum des 2-Carboxyformazylbenzol-nickels
(getrocknet) in reinem Hexan. $c = 5.25 \cdot 10^{-5}$ Mol/l

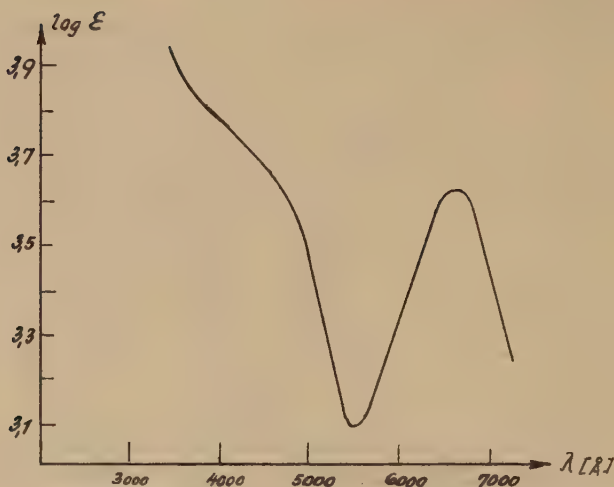


Fig. 4 Spektrum des 2-Carboxyformazylbenzol-nickels
(ungetrocknet) in wasserhaltigem Benzol.
 $c = 6.8 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$

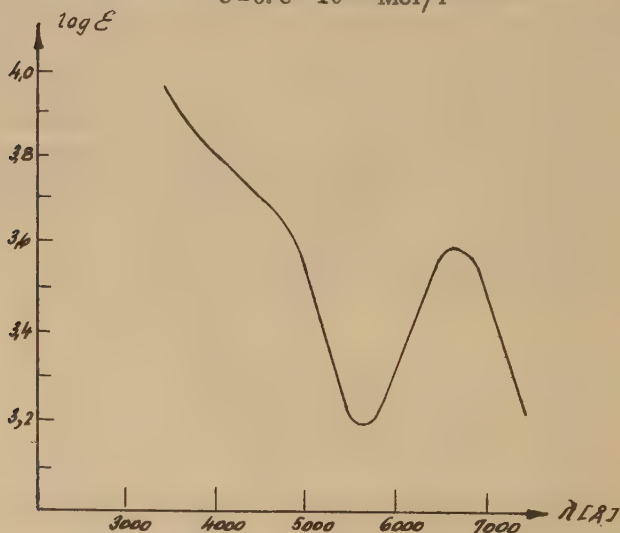
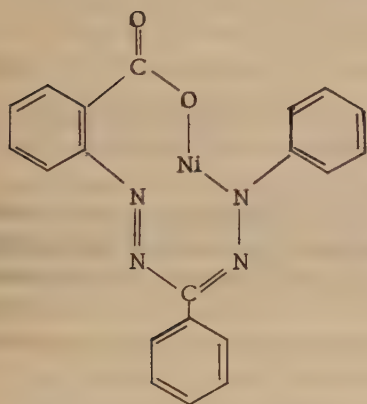


Fig. 5 Spektrum des 2-Carboxyformazylbenzol-nickels
(getrocknet) in einer Mischung von Benzol und
Pyridin 1 : 1. $c = 4.2 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$

Es scheint nach den bis jetzt beschriebenen Untersuchungen hinreichend gesichert,



XII

dass in der bei 100° getrockneten Verbindung kein vierter Ligand vorhanden ist und der Komplex zumindest in Lösung monomolekular auftritt. Verzichtet man zunächst auf die Angabe von „Nebenvalenzen“, so ergibt sich folgendes, vorläufige Strukturbild (XII).

Zur Frage nach den Bindungsverhältnissen sollen die im folgenden beschriebenen magnetischen Eigenschaften des Komplexes sowie die Untersuchungen verwandter Verbindungen beitragen.

c) Suszeptibilitäten. Zur Messung der magnetischen Suszeptibilitäten wurde eine Translationswaage nach Weiss-Foëx [13] benützt. Bei ihrem Aufbau wurden die Modifikationen der ursprünglichen Waage von Foëx u. Forrer [14] und von A. Pacault [15] berücksichtigt: einige weitere Verbesserungen habe ich selbst entwickelt. Um das Prinzip des Messverfahrens besser veranschaulichen zu können, seien zunächst allgemein theoretische Grundlagen von Suszeptibilitätsmessungen erwähnt.

Bringt man eine Substanz in ein Magnetfeld, so wird in ihr ein im allgemeinen der Feldstärke proportionales magnetisches Moment induziert. Die Substanzprobe wird dadurch zu einem magnetischen Dipol, auf dessen Pole nun im Magnetfeld Anziehungs- und Abstossungskräfte wirken. Ist das Feld homogen — ist also die Feldstärke an den Orten der Pole des Dipols gleich — so ergeben diese Kräfte ein Kräftepaar, das ein Drehmoment auf den Dipol ausübt: er richtet sich — wenn er beweglich ist — im Feld aus. Ist das Feld aber inhomogen — ist also die Feldstärke an den Orten der Pole des Dipols verschieden — so ergibt die Summe der auf den Dipol wirkenden Kräfte zu dem Kräftepaar noch eine resultierende Einzelkraft. Auf eine in ein inhomogenes Feld gebrachte Substanzprobe wirkt daher stets eine Kraft, die die Probe zu bewegen sucht. Diese Kraft ist proportional der Inhomogenität des Feldes, d. h. dem Gradienten der Feldstärke und proportional dem magnetischen Moment der Substanz — oder, wenn man feldabhängige Faktoren zusammennimmt: die Kraft auf einen Prüfkörper im inhomogenen Feld

ist proportional seinem Volumen¹ und dem Produkt aus der Feldstärke und ihrem Gradienten am Ort des Prüfkörpers. Der Proportionalitätsfaktor ist die Volumsuszeptibilität der Substanz².

¹ Das Volumen soll stets klein sein.

² Die Volumsuszeptibilität ist im Schrifttum nicht einheitlich definiert und die Zahlenangaben für Suszeptibilitätswerte werden auf keinen einheitlichen Wert bezogen. Ich habe mich für die Definition nach U. Stille im „Kohlrausch“ entschieden, der „neueren Vorschlägen folgend“, die rationale magnetische Volumsuszeptibilität definiert als Verhältnis von innerer Infuktion und Leerinduktion (diese Begriffe sollen hier nicht erläutert werden), d. h.

$$\kappa = \frac{B_i}{B_0} \quad [16]$$

κ ist also eine dimensionslose Grösse.

Dividiert man κ durch die Dichte, so

erhält man die Massensuszeptibilität- χ -

und hieraus durch Multiplikation mit dem Molekulargewicht die Molsuszeptibilität - χ_{Mol} . Der Zahlenwert für die Massensuszeptibilität des Wassers, das meist als Vergleichs- bzw. Bezugssubstanz verwendet wird, ist danach:

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = -(9.0708 \pm 0.00603) \cdot 10^{-9} \quad [\text{m}^3/\text{kg}]$$

$$\text{bzw.} \quad \chi_{\text{H}_2\text{O}} = -(9.0708 \pm 0.00603) \cdot 10^{-6} \quad [\text{cm}^3/\text{g}]$$

$$\text{daraus wird} \quad \kappa_{\text{H}_2\text{O}} = -9.07 \cdot 10^{-6} \quad [\text{dimensionslos}]$$

Im Schrifttum werden nun die meisten Suszeptibilitäten nicht auf diesen Wert bezogen, sondern auf den nicht rationalen Zahlenwert $\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = -0.7200 \cdot 10^{-6}$.

Das ist das $1/4\pi$ fache des entsprechenden rationalen Werts. (Übrigens ist κ streng genommen nicht dimensionslos, vielfach werden jedoch keine Dimensionen angegeben.)

In dieser Arbeit gebe ich alle Suszeptibilitäten (der Einfachheit halber auch Massen- und Molsuszeptibilitäten) dimensionslos an. Ich beziehe Ihre Zahlenwerte jedoch nicht auf $\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 9.07 \cdot 10^{-6}$ sondern – wegen der besseren Vergleichsmöglichkeit mit anderen Autoren – auf

$$\frac{\kappa_{\text{H}_2\text{O}}}{4\pi} = -0.7200 \cdot 10^{-6} \quad [\text{dimensionslos}].$$

Nach den meisten Methoden wird zu ihrer Bestimmung die Kraft im inhomogenen Feld auf den Probekörper gemessen. Da das Produkt aus der Feldstärke und ihrem Gradienten schwer zu bestimmen ist, führt man häufig Vergleichsmessungen durch mit Substanzen bekannter Suszeptibilität. Der Wert des feldabhängigen Faktors muss dann natürlich bei allen Messungen gleich sein.

Die Suszeptibilitätsbestimmung nach Weiss-Foëx — die zu diesen Methoden gehört — kann man folgendermassen kennzeichnen:

1. Die Substanzprobe wird im Magnetfeld so angebracht, dass sie sich nur in einer Richtung bewegen kann, z. B. in der x-Richtung eines in das Zentrum des Magnetfelds gelegten Koordinatensystems (Fig. 6). Das Feld ist dabei so beschaffen, dass nur in x-Richtung eine Kraft auf den Prüfkörper ausgeübt wird.

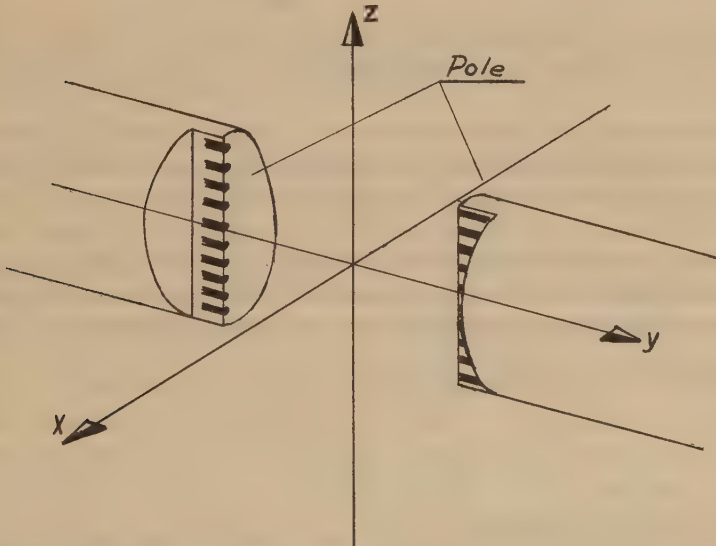


Fig. 6 Festlegung eines Koordinatensystems in Bezug auf den Magneten

Für diese Kraft gilt:

$$K_x = v \cdot \kappa \cdot H_y \frac{\partial H_y}{\partial x}$$

oder
$$K_x = m \cdot \chi \cdot H_y \frac{\partial H_y}{\partial x} \quad (a)$$

Als feldabhängiger Proportionalitätsfaktor tritt das Produkt $H_y \frac{\partial H_y}{\partial x}$ auf (Fig. 7). Ich setze dafür — der Übersichtlichkeit halber —

$$H_y \frac{\partial H_y}{\partial x} = F.$$

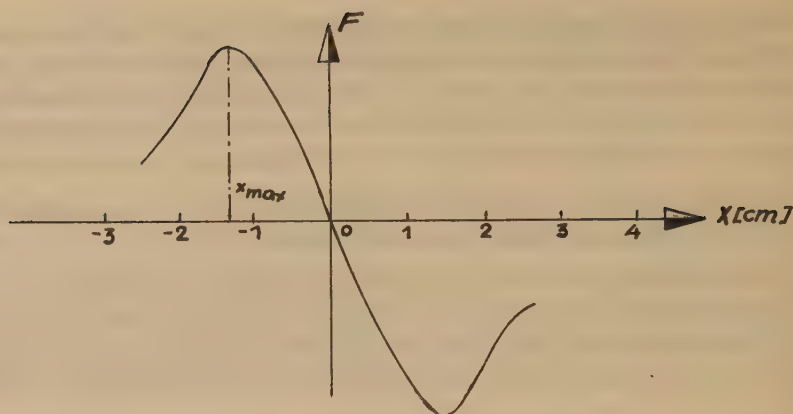


Fig. 7 F als Funktion von x (schematisch); (F in willkürlichen Einheiten)

Wir beschränken uns auf negative x-Werte; F besitzt dann für $x_{\max}$ ein Maximum. Wenn sich die Probe an dieser Stelle befindet, ist die auf sie ausgeübte Kraft am grössten (bzw. am kleinsten bei negativem κ).

2. Die Messungen erfolgen am Ort dieses Maximums; es ist experimentell einfach aufzufinden. Die Probe befindet sich dann auf Grund des in 1. Gesagten in einer definierten Lage zum Feld und F hat stets den gleichen Wert.

Es folgt dann für 2 Messungen auf Grund von (a) durch Division:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{m_1 \cdot \chi_1}{m_2 \cdot \chi_2} \quad (b)$$

3. Die Kraft K auf den Prüfkörper wird dadurch ermittelt, dass man eine entgegengesetzt gerichtete Kraft, die K kompensiert, erzeugt. Dies geschieht mit Hilfe eines kleinen Dynamometers, das mit der Stromstärke I betrieben wird, I wird gemessen.

Es gilt dann:

$$K = \text{const} \cdot I \quad \text{oder}$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{I_1}{I_2} \quad (c)$$

Den Aufbau unserer Apparatur, mit der wir nach diesem Prinzip Messungen durchführen zeigt schematisch Fig. 8.

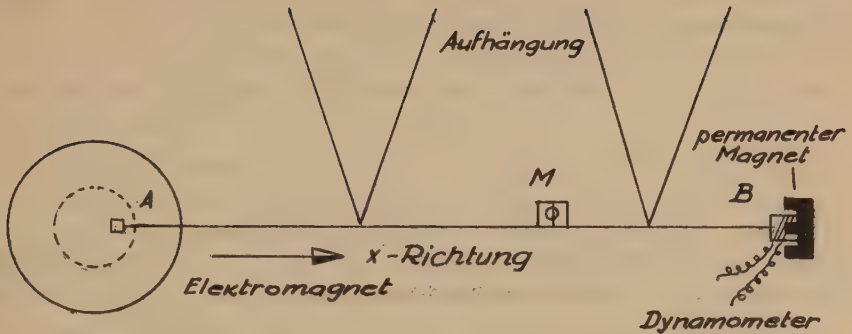


Fig. 8 Schema der Apparatur zur Bestimmung magnetischer Suszeptibilitäten nach Weiss-Foëx.

Die Substanz befindet sich bei A in einem kleinen Behälter, der am Ende eines Waagebalkens befestigt ist. Dieser ist zweifach bifilar aufgehängt und kann sich nur in Richtung AB (x-Richtung) bewegen. Bei B ist die Stromspule des Dynamometers („Kompensationsspule“) am Waagebalken befestigt. Sie taucht in einen permanenten Magneten, der als Feldspule dient. Um die Grösse der Kraft zu ermitteln, die im inhomogenen Feld des starken Elektromagneten auf die Substanz ausgeübt wird, ändert man den Strom, der die Kompensationsspule durchfliesst solange, bis sich der Waagebalken wieder in seiner Nullage befindet. Man erkennt dies an der Stellung einer auf dem Waagebalken angebrachten Marke M. Sie wird mit Hilfe eines Mikroskopobjektivs auf ein Mikrometer projiziert und mit einem Fernrohr beobachtet. Die Grösse des Kompensationsstroms ist das Mass für die Kraft. Ihr grösster Wert soll ermittelt werden. Dazu muss man den Prüfkörper an die Stelle im Feld bringen, an der F den grössten Wert hat. Es geschieht das durch Verschieben des Elektromagneten in x-Richtung. Man misst dabei die Kompensationsströme für eine Reihe von Stellungen des Magneten und bestimmt so den für die Auswertung benötigten Maximalwert.

Die Auswertung der Messungen kann jedoch nicht ohne weiteres nach den Gleichungen (a) (b) und (c) erfolgen, da auch auf den Substanzbehälter und einen Teil des Waagebalkens eine Kraft ausgeübt wird, die bisher vernachlässigt wurde. Es soll daher noch gezeigt werden, wie durch die Bestimmung dreier Kräfte bzw. Stromstärken diese Schwierigkeit umgangen werden kann. Man misst – immer an der Stelle des grössten Werts von $F - 1$. Die Stromstärke I_S , die der Kraft auf den mit Substanz (Index S) gefüllten Behälter (Index B) entspricht, 2. die Stromstärke I_W , die der Kraft auf den mit Wasser (Index W) gefüllten Behälter entspricht und die Stromstärke I_A , die der Kraft auf den mit Luft (Index A)

gefüllten („leeren“) Behälter entspricht. Für die Kräfte gilt dann (immer unter der Voraussetzung, dass v sehr klein ist) nach Gleichung (a):

$$K_S = (m_S \cdot \chi_S + m_B \cdot \chi_B) \cdot F_{\max}$$

$$K_W = (m_W \cdot \chi_W + m_B \cdot \chi_B) \cdot F_{\max}$$

$$K_A = (m_A \cdot \chi_A + m_B \cdot \chi_B) \cdot F_{\max}$$

Daraus folgt:

$$\frac{K_S - K_A}{K_W - K_A} = \frac{(\chi_S - \frac{m_A}{m_S} \cdot \chi_A)}{(\chi_W - \frac{m_A}{m_W} \cdot \chi_A)} \cdot \frac{m_S}{m_W}$$

Nun ist (nach (c))

$$\frac{K_S - K_A}{K_W - K_A} = \frac{I_S - I_A}{I_W - I_A}$$

Dieser Quotient wird mit λ bezeichnet. Durch Auflösen nach χ_S ergibt sich:

$$\chi_S = \lambda \cdot (\chi_W - \frac{m_A}{m_W} \cdot \chi_A) \cdot \frac{m_W}{m_S} + \frac{m_A}{m_S} \cdot \chi_A$$

Da Luft, Wasser und Substanz jeweils das gleiche Volumen einnehmen, kann man die Verhältnisse der Massen m durch die Verhältnisse der Dichten ϱ ausdrücken und erhält für die gesuchte Suszeptibilität der Substanz:

$$\chi_S = \lambda \cdot \frac{\varrho_W}{\varrho_S} \cdot (\chi_W - \frac{\varrho_A}{\varrho_W} \cdot \chi_A) + \frac{\varrho_A}{\varrho_S} \cdot \chi_A \quad (d)$$

Diese Gleichung gilt jedoch nur für kontinuierliche Substanzen, z. B. für Gase und Flüssigkeiten. Für gepulverte Stoffe muss man noch eine Korrektur anbringen für die Luft zwischen den einzelnen Pulverkörnern. Dies geschieht in einer nach A. Pacault [17] statthaften Weise durch Erweiterung der Gleichung (d) zu:

$$\chi_S = \lambda \cdot \frac{\varrho_W - \varrho_A}{\varrho - \varrho_A} (\chi_W - \frac{\varrho_A}{\varrho_W} \chi_A) + \frac{\varrho_A}{\varrho_S} \cdot \chi_A \quad (e)$$

ϱ ist der Quotient aus dem Gewicht des Pulvers und dem Volumen, das es einnimmt.

Das Prinzip des Messverfahrens, das Schema der Apparatur und die für die Auswertung benützte Gleichung (e) ist beschrieben. Ich gebe jetzt noch einige technische Daten von Einzelheiten der Apparatur an¹:

Der Elektromagnet erzeugt mit 25 A Gleichstrom von 110 V bei einem Polabstand von 10 mm im Zentrum des Magneten ein Feld von 22 600 Gauss. Der Magnetstrom wird auf ± 0.02 A kontrolliert und konstant gehalten. Der Durchmesser der Polschuhe beträgt 55 mm, ihre Form entspricht der von A. Pacault [15] angegebenen. Der Waagebalken besteht aus dünnem Glasrohr. Bei den erforderlichen Abmessungen (ca. 50 cm Länge) hat er mit Kompensationsspule und Substanzbehälter ein Gewicht von 9.8 g. Die Hauptschwierigkeit bot seine Aufhängung. Nach langwierigen Versuchen erwiesen sich dafür 50 μ starke Phosphorbronze-fäden als geeignet. Die Waage ist damit so empfindlich, dass eine Kraft, die 12 γ entspricht, einen gerade noch beobachtbaren Ausschlag des Waagebalkens hervorruft. Der Kompensationsstrom liegt in der Größenordnung 0.1-2 mA. Eine entsprechende Kompensationsschaltung gestattet seine Messung auf $\pm 1.5 \cdot 10^{-4}$ mA. Die Optik der Apparatur erlaubt, Lageveränderungen des Waagebalkens auf $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ mm zu erkennen. Die ganze Apparatur ist gegen Luftströmungen geschützt, die justierbare Aufhängevorrichtung für die Haltefäden des Waagebalkens erschütterungsfrei aufgestellt.

Die Leistungsfähigkeit der Apparatur soll am Beispiel der Messung der Suszeptibilität von KCl gezeigt werden. In Tabelle II sind die Maximalwerte der gemessenen Kompensationsströme und die daraus berechneten Suszeptibilitäten der Proben angegeben. Das KCl stammte aus einer Originalflasche „Merck“, war pulverisiert und gewichtskonstant getrocknet. Das als Bezugssubstanz verwendete Wasser war zweimal destilliert, mit Luft bei 20° gesättigt (um einen reproduzierbaren Sauerstoffgehalt angeben zu können) und hatte eine Leitfähigkeit von $5.2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Für dieses Wasser wurde $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = -0.7200 \cdot 10^{-6}$ angenommen als Grundlage für die Berechnung von χ_{KCl} (Vgl. Fussnote 2 Seite 14). Die Versuchstemperatur betrug 20°. In der Tabelle sind die gemessenen Kompensationsströme I_S , I_W und I_A jeweils mit 1.2 bzw. 3 bezeichnet. Die Ablesegenauigkeit für die Kompensationsströme betrug bei allen Messungen $2 \cdot 10^{-4}$ mA. I_M ist die in Ampere angegebene Magnetstromstärke.

¹ Die Einzelheiten des Aufbaus der Apparatur sind in meiner Diplomarbeit beschrieben. Sie wurde nicht veröffentlicht, kann jedoch im Phys.-Chem. Institut der Universität München sowie in der Bibliothek des Chem. Universitätslaboratoriums München eingesehen werden.

Tabelle II Messwerte für die Bestimmung von χ_{KCl}

Einwaage	I_M [A]	I_K [mA]		$\chi \cdot 10^6$
465.5 mg	12.4	1	0.4623	0.5181
		2	0.6987	
		3	0.6795	
	13.2	1	0.4807	0.5174
		2	0.7195	
		3	0.6998	
	16.0	1	0.5245	0.5180
		2	0.7808	
		3	0.7599	
467.1 mg	12.4	1	0.4575	0.5163
		2	0.6831	
		3	0.6648	
	13.2	1	0.4750	0.5148
		2	0.7050	
		3	0.6857	
	16.0	1	0.5203	0.5171
		2	0.7673	
		3	0.7476	
410.8 mg	12.4	1	0.4646	0.5152
		2	0.7002	
		3	0.6823	
	13.2	1	0.4821	0.5176
		2	0.7210	
		3	0.7039	
	16.0	1	0.5267	0.5183
		2	0.7836	
		3	0.7655	
451.9 mg	12.4	1	0.4600	0.5145
		2	0.6973	
		3	0.6702	
	13.2	1	0.4781	0.5160
		2	0.7184	
		3	0.6916	
	16.0	1	0.5234	0.5158
		2	0.7700	
		3	0.7424	

Die Massenssuszeptibilität des KCl errechnet sich aus diesen Werten zu $-(0.5166 \pm 0.0012) \cdot 10^{-6}$. Die Fehlerangabe gilt mit 99% Vertrauenswahrscheinlichkeit nach dem t-Test [18]. Der in der Literatur angegebene, von Pascal bestimmte Wert für KCl beträgt $-0.516 \cdot 10^{-6}$.

Es wurden nun mit dieser Apparatur die Suszeptibilitäten verschiedener Präparate wasserfreien 2-Carboxyformazylnickels gemessen. Die Ergebnisse enthält Tabelle III:

Tabelle III

	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$
Präparat 1	- 0.050	- 20
Präparat 2	+ 0.100	+ 40
Präparat 3	- 0.195	- 78

Suszeptibilitäten verschiedener Präparate wasserfreien
2-Carboxyformazylnickels

Die Werte zeigen, dass Nickel im Komplex das magnetische Moment Null hat. Dieses Ergebnis überrascht. Es wird in Abschnitt C. diskutiert werden. (Der schwach positive Wert von Präparat 2 sowie die Unterschiede in den Zahlenwerten sind wohl auf paramagnetische Verunreinigungen zurückzuführen.)

Da in der festen Substanz die Möglichkeit einer Molekülverkettung und damit die „koordinative Absättigung“, d. h. ein vierter Ligand am Nickel, nicht völlig ausgeschlossen werden konnte (s. o.), wurde versucht, die Suszeptibilität des 2-Carboxyformazylnickels auch in benzolischer Lösung zu messen, in der der Komplex monomolekular (d. h. Nickel mit drei Liganden) auftritt.

Der für die Suszeptibilitätsbestimmung zur Verfügung stehende Substanzbehälter hat ein Volumen von ca. 0.3 ml. Die Löslichkeit des Komplexes erlaubte eine Lösungskonzentration von 17 mMol/l, d. h. dass nur eine Substanzmenge von ca. 2 mg untersucht werden konnte. Damit war aber nur eine näherungsweise Bestimmung möglich. Es wurde jedoch zum Vergleich eine an Nickel gleich konzentrierte wässrige Lösung paramagnetischen Nickelacetats gemessen. Die Suszeptibilitäten von Lösungsmitteln und Lösungen sind in Tabelle IV zusammengestellt:

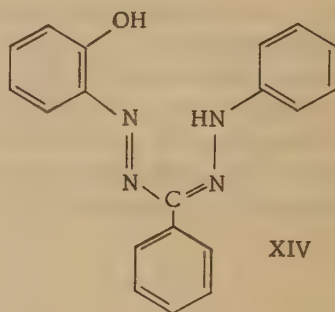
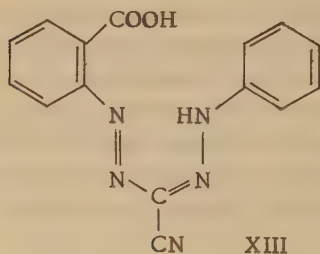
Tabelle IV

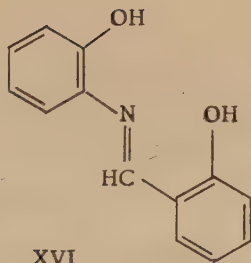
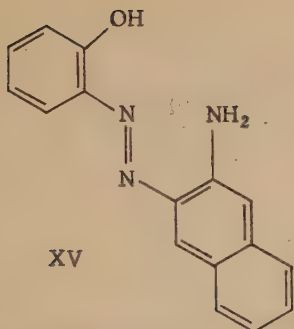
Substanz	$\chi \cdot 10^6$
Wasser	- 0.7200
17 mMol/l Ni in Wasser (als Acetat)	- 0.686 $\pm$ 0.004
Benzol	- 0.7038
17 mMol/l Ni in Benzol (als 2-Carboxyformazylbenzol-nickel)	- 0.705 $\pm$ 0.004

Die Werte zeigen, dass im Fall des Nickelacetats ein deutlicher Suszeptibilitätsunterschied $\Delta\chi$ zwischen Lösungsmittel und Lösung vorhanden ist, der zwischen $+0.030 \cdot 10^{-6}$ und $+0.038 \cdot 10^{-6}$ liegt. Beim Formazylkomplex ist $\Delta\chi$ zwischen $-0.005 \cdot 10^{-6}$ und $+0.003 \cdot 10^{-6}$, d. h. dass in diesem Fall offenbar kein Suszeptibilitätsunterschied zwischen Lösungsmittel und Lösung vorhanden ist. Damit ist aber der Komplex in benzolischer Lösung diamagnetisch, da der Paramagnetismus des Ni^{++} -Ions bei der an Nickel gleich konzentrierten Lösung des Nickelacetats eine deutliche Erhöhung der Suszeptibilität hervorruft. Es existiert danach ein Molekül, das ein von nur drei Liganden umgebenes Nickelatom enthält und das magnetische Moment Null hat.

3) Untersuchungen verwandter Verbindungen

a) Variation des Komplexbildners. Soweit beständig, wurden die Nickelkomplexe der Komplexbildner XIII bis XVI und ihre Pyridinadditionsprodukte untersucht.





2-Carboxycyanformazylbenzol (XIII)

Der Nickelkomplex allein ist nicht beständig, nur das Pyridinadditionsprodukt. Seine Darstellung erfolgte nach einer Vorschrift von H. Ziegler [19]. Es ist ein braunschwarzes Kristallpulver, das sich gut in Alkohol, Aceton, Chloroform, Chlorbenzol, Dioxan und Pyridin löst [19]. Die Substanz ist diamagnetisch, ihre Molsuszeptibilität wurde zu $-110 \cdot 10^{-6}$ bestimmt. Nickel hat demnach im Komplex das magnetische Moment Null, d. h. dass der Komplex planar quadratische Struktur hat und zur Gruppe der zahlreich bekannten diamagnetischen Nickelkomplexe mit Koordinationszahl vier gehört.

2-Hydroxyformazylbenzol (XIV)

Dieser Komplexbildner hat fast die gleichen Eigenschaften wie das 2-Carboxyformazylbenzol. Sein Nickelkomplex ist nach R. Wizinger u. V. Biro [2] ein grünschwarzes Pulver, das sich bei ca. 270° zersetzt und sich in Benzol, Chloroform, und anderen sauerstofffreien organischen Lösungsmitteln mit grüner Farbe, in sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln (z. B. Alkohol oder Aceton) mit braunvioletter Farbe löst. Der chemischen Zusammensetzung nach (1 Metall : 1 Formazyl) muss der Komplex auch koordinativ ungesättigt formuliert werden. Ich habe den Komplex nach Vorschrift [2] dargestellt und gereinigt. Das Molekulargewicht in Benzol habe ich kryoskopisch und ebullioskopisch bestimmt. Die Werte gibt Tabelle V; die Messungen wurden wie beim 2-Carboxyformazylbenzol-nickel durchgeführt.

Die Löslichkeiten in absolutem Benzol und in reinem Hexan habe ich zu 4 ± 0.5 g/l in Benzol bei 20° und 5 ± 0.5 mg/l in Hexan bei 70° bestimmt. Die Spektren der bei 100° getrockneten Verbindung in absolutem Benzol und reinem Hexan zeigen Fig. 9 und 10. Sie wurden wie beim 2-Carboxyformazylbenzol-nickel aufgenommen (s. S. 24).

Tabelle V

Methode	Einwaage	Δt	Molekulargewicht
kryoskop.	11.2 mg	0.009°	360 $\pm$ 235
	25.7 mg	0.018°	410 $\pm$ 130
ebulliosk.	43.2 mg	0.020°	330 $\pm$ 100

Molekulargewichte in Benzol des 2-Hydroxyformazylbenzol-nickels

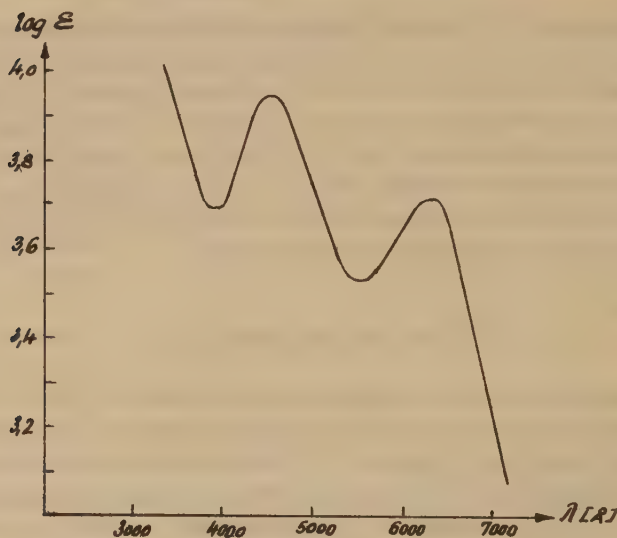


Fig. 9 Spektrum des 2-Hydroxyformazylbenzol-nickels in absolutem Benzol.
 $c = 7.51 \cdot 10^{-5}$ Mol/l

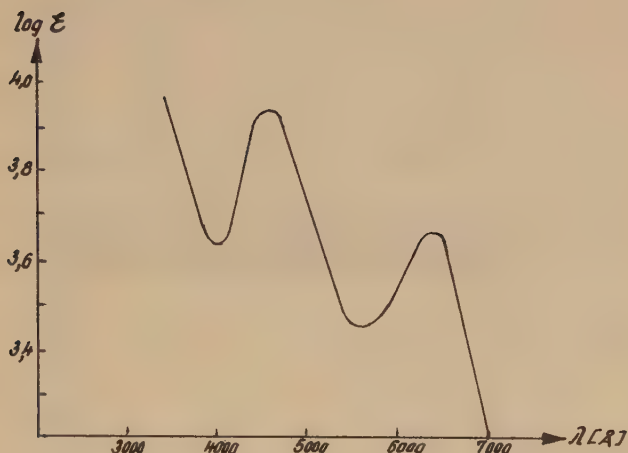


Fig. 10 Spektrum des 2-Hydroxyformazylbenzol-nickels in Hexan.
 $c = 1.7 \cdot 10^{-5}$ Mol/l

Die beiden Spektren stimmen ziemlich überein, so dass auch beim 2-Hydroxyformazylbenzol-nickel anzunehmen ist, in den Lösungen in Benzol und Hexan seien gleiche Moleküle und eine Koordination von Benzol finde nicht statt. Der Komplex liess sich aus Benzol in Form sehr kleiner Kristalle erhalten. Er ist wie das 2-Carboxyformazylbenzol-nickel sublimierbar. Deshalb möchte ich auch bei ihm einen Gitteraufbau aus kleineren Teilchen annehmen.

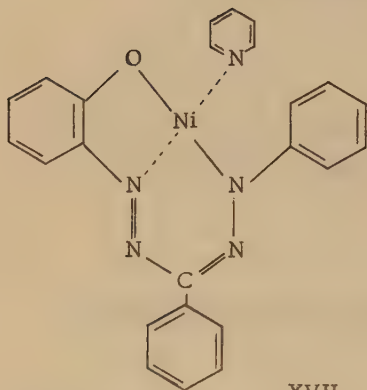
Das 2-Hydroxyformazylbenzol-nickel ist diamagnetisch. Die gemessenen Suszeptibilitäten von drei Präparaten gibt Tabelle VI (S. S. 26).

Im Gegensatz zum 2-Carboxyformazylbenzol-nickel addiert das 2-Hydroxyformazylbenzol-nickel leicht Amine und andere nucleophile Reagenzien. R. Wizinger u. V. Biro [2] fanden, dass beim Versetzen der benzolischen Lösung des Komplexes mit Pyridin die ursprünglich grüne Farbe der Lösung sofort nach violett umschlägt. Sie schlossen daraus auf die Bildung einer Additionsverbindung, die sich auch mit Wasser ausfällen liess und aus Benzol in Form schöner Kristalle zu erhalten war. Die Analysen der Verbindung zeigten, dass 1 Mol Pyridin im Hydroxyformazylbenzol-nickel gebunden war. Dies ergab die Strukturformel (XVII) [9].

Tabelle VI

	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$
Präparat 1	- 0.376	- 140
Präparat 2	- 0.371	- 138
Präparat 3	- 0.283	- 105

Suszeptibilitäten verschiedener Präparate
von 2-Hydroxyformazylbenzol-nickel



XVII

Die von zwei nach Vorschrift hergestellten und gereinigten Präparaten der Pyridinadditionsverbindung gemessenen Suszeptibilitäten gibt Tabelle VII:

Tabelle VII

	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$
Präparat 1	- 0.344	- 155
Präparat 2	- 0.326	- 147

Die Verbindung ist diamagnetisch. Man darf sie demnach zu den bekannten diamagnetischen Nickelkomplexen mit planar quadratischer Struktur zählen, in denen Nickel die Koordinationszahl vier hat.

Das Spektrum der Verbindung zeigt Fig. 11.

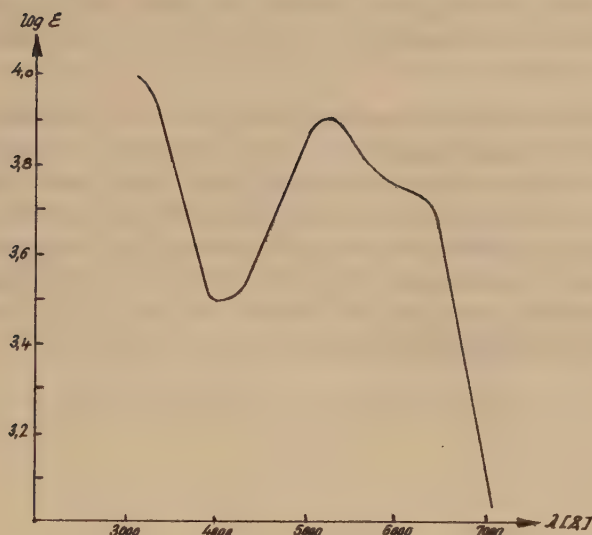


Fig. 11 Spektrum der Pyridinadditionsverbindung des
2-Hydroxyformazylbenzol-nickels in absolutem Benzol.
 $c = 6.45 \cdot 10^{-5}$ Mol/l

Beim Vergleich dieses Spektrums mit dem des 2-Hydroxyformazylbenzol-nickels (Fig. 9) fällt auf, dass das Absorptionsmaximum bei 4500 Å im Spektrum des 2-Hydroxyformazylbenzol-nickels im Spektrum der Pyridinadditionsverbindung nach 5150 Å verschoben ist. Die „Ausfüllung der koordinativen Lücke“ ist demnach – entgegen der Ansicht R. Wizingers [3] – mit der Verschiebung eines Absorptionsmaximums nach längeren Wellenlängen verbunden („bathochromer Effekt“). Dass es sich dabei um die Verschiebung des Maximums bei 4500 Å handelt zeigen Beobachtungen, die bei Untersuchungen zum Übergang von Koordinationszahl 3 nach Koordinationszahl 4 beim Nickel in Formazylkomplexen gemacht wurden. Diese Untersuchungen führten leider zu keinem formulierbaren Ergebnis. Es seien jedoch einige Beobachtungen und Experimente erwähnt.

Eine ursprünglich grüne Lösung von 2-Hydroxyformazylnickel in wasserhaltigem Benzol (das Benzol war nicht absolutiert worden) hatte sich nach längerem Stehen violett gefärbt, während die grüne Lösung des gleichen Präparats in absolutem Benzol unverändert blieb. Die Spektren der Lösungen zeigen Fig. 12, 13 und 14.

Das Spektrum der violett gewordenen Lösung (Fig. 13) entspricht dem Spektrum des Pyridinadditionsprodukts (Fig. 11) so dass nahe liegt, die Struktur beider Moleküle sei gleich. Da der Farbübergang grün-violett bereits bei der Einwirkung von Aminen auf Lösungen des 2-Hydroxyformazylnickels von R. Wizinger u. V. Biro [2] beschrieben ist und als Kennzeichen für eine Addition am Nickel aufgefasst wurde, ist man gedrängt anzunehmen, eine Anlagerung von Wasser habe stattgefunden. Man kann den Komplex nach Biro [9] in Analogie zum Pyridinadditionsprodukt formulieren (XVIII).

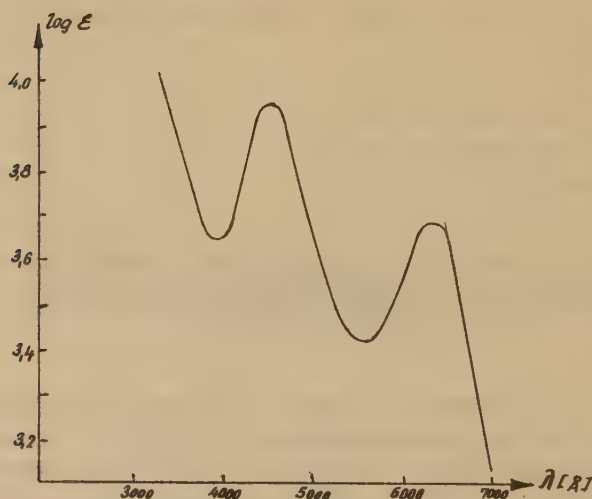


Fig. 12 Spektrum des 2-Hydroxyformazylnickels
in nicht absolutiertem Benzol (frisch bereitete Lösung).
 $c = 6.25 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$

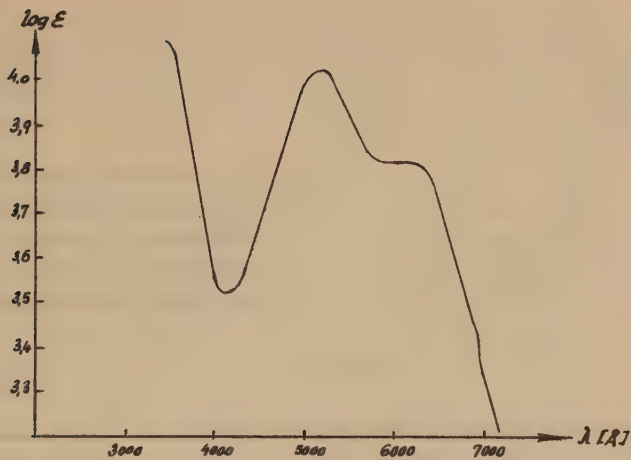


Fig. 13 Spektrum der gleichen Lösung nach 2 Wochen.

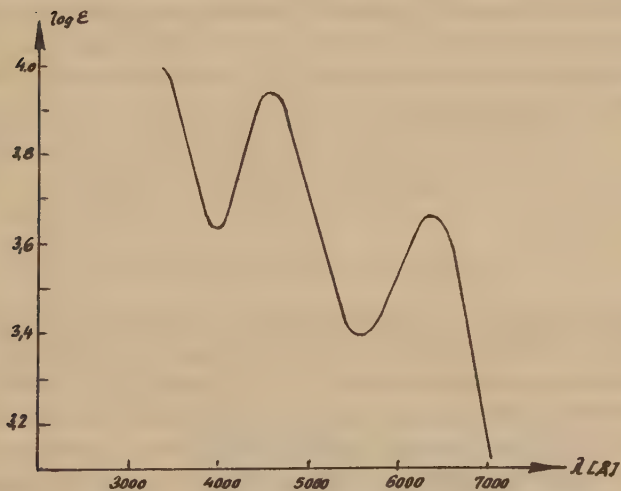
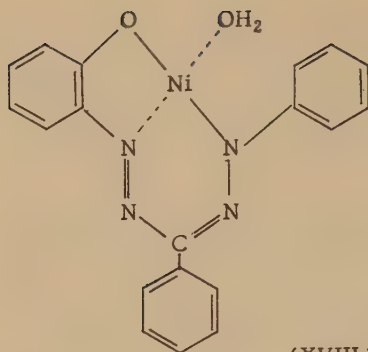
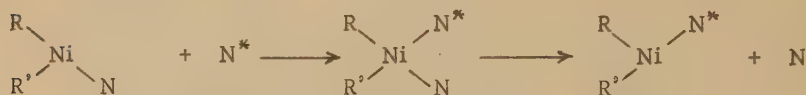


Fig. 14 Spektrum des gleichen Präparates in abs. Benzol
nach 2 Wochen.



Bei Versuchen, aus der Lösung den wasserhaltigen Komplex durch Eindunsten zu erhalten, hinterblieb der ursprüngliche, grüne Komplex. Die Additionsverbindung mit Wasser konnte nicht gefasst werden.

Die Umkehrung der Anlagerungsreaktion ist bereits von R. Wizinger beim Pyridinadditionsprodukt des 2-Hydroxyformazylbenzol-nickels beschrieben [2]. Das Pyridinmolekül lässt sich durch Erhitzen, oder mit verdünnter Essigsäure, wieder abspalten. Das 2-Hydroxyformazylbenzol-nickel ist damit ein Beispiel einer Nickelverbindung, die durch den Übergang von Koordinationszahl 3 nach Koordinationszahl 4 reversibel Amine anlagern kann. Es sei gestattet, in diesem Zusammenhang auf einen möglichen Transaminierungs- oder Katalysenmechanismus hinzuweisen, obwohl er nur Spekulation ist und zunächst kein entsprechender Modellkomplex formuliert werden kann:



Es wurde nun versucht, die Wasseraufnahme zu reproduzieren und die Zeitabhängigkeit der Reaktion festzustellen. Es färbten sich bei diesen Versuchen zwar alle wasserhaltigen Benzollösungen des Komplexes violett, jedoch bei verschiedenen Präparaten nach gänzlich verschiedenen Zeiten. Während die Lösung eines Präparats bereits nach Stunden violett geworden war, dauerte der Farbwechsel bei einem anderen Präparat Wochen. Ein Spektrum, das bei Beginn der Wasseraufnahme aufgenommen wurde (Fig. 15) zeigte dabei die oben erwähnte Verschiebung des Maximums bei 4500 Å nach 5150 Å. Die Übereinstimmung mit einer theoretischen Mischkurve (gestrichelt) (25% wasserhaltige und 75% wasserfreie Substanz) ist recht gut.

Weitere Untersuchungen wurden vorerst abgebrochen.

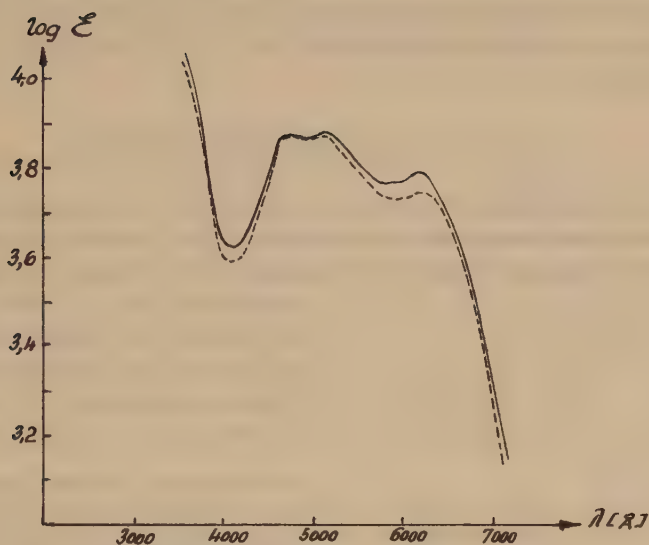


Fig. 15 Spektrum des 2-Hydroxyformazylbenzol-nickels
in wasserhaltigem Benzol bei beginnender Wasseraufnahme.
 Gestrichelt: theoretische Mischkurve.

2-Hydroxyazobenzol- β -naphthylamin XV [20]

Die Suszeptibilitäten des Nickelkomplexes dieser Substanz und seines Pyridinadditionsprodukts wurden gemessen. (Tabelle VIII)

Tabelle VIII

	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$
Nickelkomplex	- 0.395	- 126
Pyridinadditionsprodukt	- 0.536	- 213

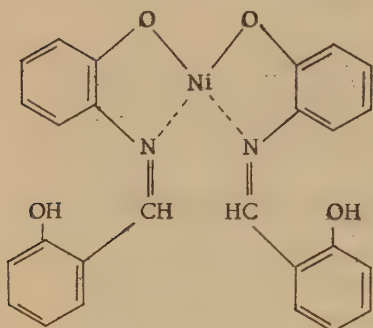
Suszeptibilitäten des Nickelkomplexes von 2-Hydroxyazobenzol- β -naphthylamin
und seines Pyridinadditionsprodukts

Das Pyridinadditionsprodukt ist wieder den planaren, diamagnetischen Nickelkomplexen zuzuordnen. Der Nickelkomplex mit drei Liganden ist wie die Nickelkomplexe des 2-Carboxyformazylbenzols und der entsprechenden Hydroxyverbindung diamagnetisch.

Salicylaldehyd-o-Hydroxyphenylimin (XVI)

Nach der Vorschrift von P. Pfeiffer et al. [1] für die Darstellung des Nickelkomplexes konnte kein einheitliches Produkt erhalten werden. Neben dem beschriebenen braunroten Komplex, der in organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich und bei 355° noch unverändert ist, entsteht eine gelbgrüne Substanz, die sich in wässrigen Alkalien löst und vermutlich die Struktur XIX hat. Sie ist wie der braunrote Komplex diamagnetisch.

Die Substanzen schienen nicht zum Thema beizutragen. Weitere Untersuchungen wurden deshalb nicht durchgeführt.



XIX

b) Variation des Zentralatoms. M. Kishita [8] veröffentlichte, während die experimentellen Arbeiten zu dieser Dissertation im Gange waren, die magnetochemische Untersuchung der Kupferkomplexe des 2-Carboxyformazylbenzols und des 2-Hydroxyformazylbenzols. Die von ihm bestimmten effektiven magnetischen Momente des Kupfers in den Komplexen sind in Tabelle IX aufgeführt:

Tabelle IX

	μ_{eff}
2-Carboxyformazylbenzol-kupfer	1. 81 μ_{Bohr}
2-Hydroxyformazylbenzol-kupfer	1. 44 μ_{Bohr}

Auffallend ist der niedrige Wert der zweiten Verbindung, der erheblich unter dem für ein ungepaartes Elektron erwarteten Wert liegt. Als Ursache dieses „subnormalen“ Moments nimmt Kishita eine Wechselwirkung zwischen Kupferatomen benachbarter Schichten im Kristallgitter an.

Da die Kupferkomplexe der erwähnten Formazyle für mich nicht schwer zugänglich waren, habe ich sie trotz der bereits erfolgten Veröffentlichung von M. Kishita hergestellt, gereinigt und ihre Suszeptibilitäten gemessen. Die Werte gibt Tabelle X:

Tabelle X

	2-Carboxyformazyl- benzol-kupfer	2-Hydroxyformazyl- benzol-kupfer
$\chi \cdot 10^6$	+ 2.90	+ 2.12
$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$	+ 1177.0	+ 802.0
$\chi_{\text{Dia}} (\text{Pascal}) \cdot 10^6$	- 189	- 188
μ_{eff}	1.80	1.53

Die Messungen bestätigen den Befund Kishitas, obwohl der Wert des 2-Hydroxyformazylbenzol-kupfers etwas höher liegt. Da diese Verbindungen von M. Kishita und Mitarbeitern bearbeitet werden, unternahm ich keine weiteren Untersuchungen.

C. Auswertung der Ergebnisse

1) Zusammenfassung der gefundenen Eigenschaften.

Im ersten Abschnitt dieser Arbeit wurden als Ausgangssituation der vorliegenden Untersuchung die von R. Wizinger angegebene Formulierung des 2-Carboxyformazylbenzol-nickels erläutert, und die bis dahin bekannten Eigenschaften aufgezählt. Gegenstand näherer Prüfung waren die Möglichkeiten, Nickel mit vier Liganden (oder mit Koordinationszahl vier) zu formulieren.

Dabei wurde gezeigt, dass Nickel im Komplex tatsächlich nur von drei Liganden umgeben ist, dass keine Absättigung der vierten Koordinationsstelle durch Assoziation erfolgt und dass der Komplex wenigstens in Lösung monomolekular auftritt. Gegen die Annahme grösserer Teilchen bzw. eines Makromoleküls in der festen Substanz sprechen Eigenschaften, die typisch für Substanzen mit einem Molekülgitter sind. Die Formulierung R. Wizingers wurde damit bestätigt.

Allerdings sind zwei Eigenschaften des 2-Carboxyformazylbenzol-nickels nach dieser Formulierung noch nicht erklärt: vor allem der gefundene Diamagnetismus, daneben das bereits von R. Wizinger erwähnte Unvermögen des Komplexes, ein Pyridinadditionsprodukt zu bilden. Ferner, dass nach Substitution des meso-

Phenylkerns durch eine Cyangruppe nur noch ein Pyridinadditionsprodukt existiert und der reine 1 : 1-Komplex nicht fassbar ist.

Das gleiche gilt vom Nickelkomplex des 2-Hydroxyformazylbenzols mit dem Unterschied, dass ein gut kristallisierbares Pyridinadditionsprodukt existiert.

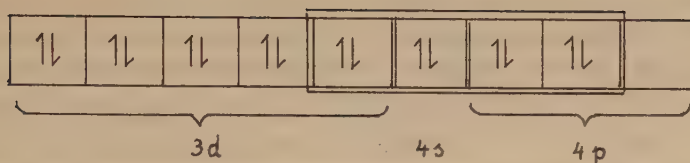
Damit sind in dieser Arbeit mit Sicherheit die von R. Wizinger dargestellten Verbindungen als Vertreter diamagnetischer Nickelkomplexe mit drei Liganden am Metallatom erkannt worden — eines Komplextyps, der in dem Überblick über die Stereochemie und Wertigkeitsstufen des Nickels von R. S. Nyholm [21] vom Jahr 1953 noch nicht erwähnt ist.

Es stellt sich nun die Aufgabe, durch theoretische Betrachtungen eine mögliche Strukturformel zu finden, die den gefundenen Eigenschaften gerecht wird.

2) Theoretische Betrachtungen.

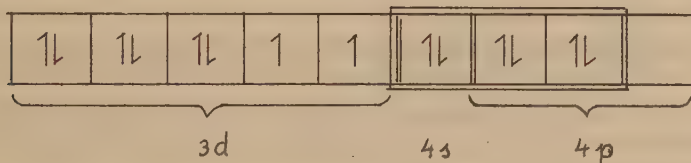
Zur Wiedergabe von Komplexstrukturen hat man heute zwei Möglichkeiten. Man kann einerseits die auf Kossel sowie Magnus [22] zurückgehende und dann vor allem von H. Hartmann (vgl. [23], dort weitere 25 Zitate) entwickelte „elektrovalente“ Theorie der Komplexverbindungen benützen, andererseits die von Sidgwick und Pauling [24] stammende „kovalente“ Theorie der Komplexverbindungen anwenden. Diese Theorie — vor allem die Modellvorstellungen der „atomic“ und „molecular orbitals“ haben sich bei der Behandlung magnetochemischer Probleme sehr bewährt und viel zum Verständnis der Komplexe der Übergangsmetalle beigetragen. In letzter Zeit fand man jedoch Verbindungstypen, die nach diesen Modellen nicht erwartet wurden [23]. Die „elektrovalente“ Theorie der Komplexverbindungen konnte nach H. Hartmann die Existenz solcher Verbindungen voraussagen [25]. Ausserdem gelang die quantitative Berechnung von Absorptionsspektren und Termschemata. Die dazu nötigen quantentheoretischen Rechnungen sind jedoch recht aufwendig.

In unserem konkreten Fall gehen wir zur Diskussion der Bindungsverhältnisse vom Pyridinadditionsprodukt des 2-Hydroxyformazylbenzol-nickels aus. Für diese Verbindung können wir leicht eine befriedigende Struktur formulieren. Sie entspricht derjenigen der bekannten Nickelkomplexe mit Koordinationszahl vier. Zwischen einer planaren oder tetraedrischen Anordnung der Liganden lässt die Kenntnis des magnetischen Moments des Komplexes unterscheiden, wenn man die oben erwähnten, üblichen Vorstellungen der „kovalenten“ Theorie [26] benützt. Dem gefundenen magnetischen Moment Null des Nickels im Komplex entspricht dann folgende Elektronenverteilung:



d. h. wir haben eine dsp^2 -Hybridisierung und deshalb planare Anordnung der Liganden um das Nickelatom. Ein direkter Beweis dieser Struktur (z. B. aus Röntgenuntersuchungen) — wie er bei anderen planaren Nickelkomplexen bereits erbracht wurde — fehlt bis jetzt. Dagegen zeigt ein Modell aus Atomkalotten, dass sie möglich ist,

Denken wir uns das Pyridinmolekül entfernt, so verliert das Nickel zwei Elektronen aus seiner Bindungssphäre. Diese Änderung drückt sich deutlich im Absorptionsspektrum aus (Fig. 9 und 11). Unter der Annahme, dass die verbleibenden drei Liganden noch planar angeordnet sind, gelangt man nach Kimball [27] zu folgender Elektronenverteilung:

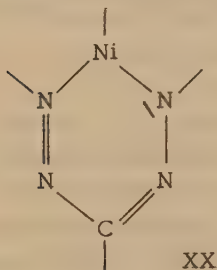


Bei dieser für den Fall trigonal planarer Anordnung möglichen sp^2 -Hybridisierung müsste das Molekül ein magnetisches Moment von 2,8 Bohr'schen Magnetonen haben, entsprechend den zwei ungepaarten 3d-Elektronen. Die Messungen ergaben jedoch, dass Nickel im Komplex das magnetische Moment Null hat. Deshalb müssen wir diese Elektronenverteilung verwerfen. Es dürfen keine ungepaarten Elektronen auftreten. So lässt sich bei den koordinativ ungesättigten Verbindungen die „kovalente“ Theorie in ihrer einfachen Form nicht anwenden.

Um hier weiter zu kommen und eine Struktur anzugeben, die insbesondere den Diamagnetismus verstehen lässt, können wir zwei Möglichkeiten annehmen:

1. An der Bindung des Nickels beteiligen sich zwei weitere Elektronen.
2. Die d-Elektronen des Nickels sind in diesem speziellen Fall im elektrischen Feld der Liganden nicht entkoppelt, d. h. es treten keine ungepaarten Elektronen auf.

Beide Modelle sind im Prinzip möglich. Um zwischen ihnen zu entscheiden, müssten die Strukturen quantitativ behandelt werden, z. B. mit Hilfe der oben genannten zwei Theorien. Dies war aber im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

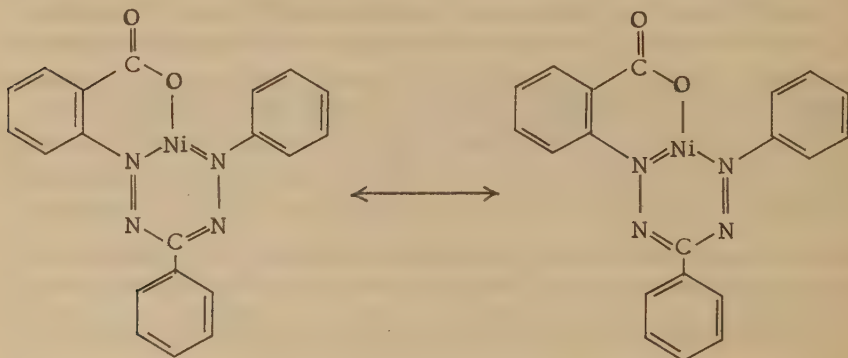


Zum Modell jedoch, bei dem sich zwei weitere Elektronen an der Bindung des Nickels beteiligen sollen, kann man noch folgende Überlegungen anstellen: Im zentralen Heteroring des 2-Carboxyformazylnickels (XX) hat ein dem Nickel benachbartes Stickstoffatom noch zwei freie Elektronen. Diese Elektronen könnten sich an der Bindung des Nickels beteiligen unter Ausbildung einer Doppelbindung zwischen Nickel und Stickstoff.

Die Möglichkeit zur Ausbildung derartiger Doppelbindungen wird seit einiger Zeit diskutiert (vgl. Literaturzitate [28] bis [36]). Da in dem Heteroring 6 π -Elektronen vorhanden sind, scheint die Ausbildung eines aromatischen Systems begünstigt [37], das überdies durch die anderen Gruppen des Moleküls resonanzstabilisiert wäre. In dieses durchlaufende Resonanzsystem des Moleküls wäre das Nickelatom einbezogen, indem die π -Elektronen die vierte, freie Koordinationsstelle benützen. (Über π -Elektronensysteme als Liganden bei Nickelkomplexen vgl. [38].)

3) Vorschlag einer neuen Strukturformel für das 2-Carboxyformazylnickel.

Nach diesen Betrachtungen, die durch die experimentellen Befunde gestützt werden, möchte ich das 2-Carboxyformazylnickel als „aromatisches Chelat“ folgendermassen formulieren:



Diese Formulierung würde verständlich machen, dass der Komplex recht stabil ist und keine Additionsprodukte bildet. Es wäre verständlich, dass die Additionsfähigkeit und andere chemische Eigenschaften — wie in der aromatischen Chemie — durch Substituenten beeinflussbar sind. Der Diamagnetismus wäre ferner erklärlich sowie die gefundenen Molekülgrößen, Löslichkeiten und andere Eigenschaften.

Obwohl auch beim 2-Hydroxyformazylbenzol-nickel die Formulierung eines durchlaufenden Resonanzsystems möglich ist, müsste man doch andere Bindungswinkel um das Nickelatom annehmen. Vielleicht ist dies der Grund, warum nucleophile Reagenzien mit 2-Hydroxyformazylbenzol-nickel leichter reagieren. Sie treten dann in Konkurrenz mit den π -Elektronen des benachbarten Stickstoffs.

Nach dem derzeitigen Stand der Untersuchungen sind die angegebenen Strukturformeln die einfachsten und anschaulichsten, um die Eigenschaften der Komplexe zu erklären.

Vorschläge für die Weiterführung der Arbeit

Es sollen hier Möglichkeiten erwähnt werden, die zum Beweis der angenommenen Struktur des 2-Carboxyformazylbenzol-nickels führen könnten. Leider sind sie so aufwendig und zeitraubend, dass es über den Rahmen einer Dissertation hinausginge, sie zu bearbeiten. Es ist einerseits die theoretische Behandlung der Spektren durch quantentheoretische Rechnungen z. B. nach der „elektrovalenten“ Theorie (vgl. [23]); andererseits die experimentelle Weiterarbeit mit dem Ziel, eine Röntgenanalyse der Struktur durchzuführen. Ausserdem könnte noch die magnetische Anisotropie oder der Dichroismus des 2-Carboxyformazylbenzol-nickels gemessen werden. Vorstufe zu den weiteren physikalisch-chemischen Arbeiten wäre jedoch die Züchtung eines Einkristalls der Verbindung. Dies ist nach den bisherigen Erfahrungen bei der Kristallisation des Komplexes ein sehr wenig erfolgversprechendes Vorhaben. Es wird daher die Arbeit in diesem Stadium vorläufig abgebrochen.

Zusammenfassung

In dieser Dissertation werden Arbeiten beschrieben, die zur Aufklärung der Struktur des von R. Wizinger dargestellten 2-Carboxyformazylbenzol-nickels beitragen sollten. Es sind dies:

1. Die Überprüfung und Bestätigung der von R. Wizinger angegebenen chemischen Zusammensetzung des Komplexes;
2. Die Bestimmung physikalischer Eigenschaften des Komplexes;
(zur Messung magnetischer Suszeptibilitäten wurde eine Apparatur gebaut)
3. Die Untersuchung verwandter Verbindungen.

Die Auswertung der experimentellen Ergebnisse und theoretische Betrachtungen führten zum Vorschlag einer neuen Strukturformel. Sie lässt die Eigenschaften des 2-Carboxyformazylbenzol-nickels weitgehend verstehen. Die Richtigkeit der angenommenen Struktur kann allerdings vorderhand nicht bewiesen werden.

Literatur

- [1] P. Pfeiffer et al. J. prakt. Chem. 149, 217 (1937)
- [2] R. Wizinger u. V. Biro Helv. Chim. Acta 32, 901 (1949)
- [3] R. Wizinger Z. Naturf. 9b, 729 (1954)
- [4] M. Yamaguchi ⁺ J. Chem. Soc. Jap. 74, 261 (1953)
- [5] Y. Muto ⁺ J. Chem. Soc. Jap. 74, 274 (1953)
- [6] Y. Muto ⁺ J. Chem. Soc. Jap. 76, 1407 (1955)
- [7] M. Kishita et al. Naturwiss. 44, 372 (1957)
- [8] M. Kishita et al. Naturwiss. 44, 612 (1957)
- [9] V. Biro Dissertation Zürich, 1945
- [10] K. Goëttgens Dissertation Phil. II Basel, 1957
- [11] A. W. Nineham Chem. Rev. 1955, 355
- [12] C. F. Callis et al. J. Am. Chem. Soc. 74, 3461 (1952)
- [13] P. Weiss u. G. Foëx J. Phys. 5, 275 (1911)
- [14] G. Foëx u. R. Forrer J. Phys. et le Rad. 7/6, 180 (1926)
- [15] A. Pacault et al. J. Chim.-Phys. 49, 470 (1952)
- [16] F. Kohlrausch „Prakt. Physik“, Stuttgart 1954
- [17] A. Pacault Experientia 10, 41 (1954)
- [18] A. Linder „Statistische Methoden“, Basel 1945, p. 92
- [19] H. Ziegler Dissertation Phil. II Basel, 1950
- [20] W. Mosimann Dissertation Phil. II, Basel 1956
- [21] R. S. Nyholm Chem. Rev. 1953, 263
- [22] A. Magnus Z. anorg. Chem. 124, 292 (1922)
- [23] H. Hartmann Z. Elektrochemie 61, 908 (1957)
- [24] L. Pauling J. Am. Chem. Soc. 53, 1391 (1931)
- [25] H. Hartmann u. H. Fischer-Wasels Z. Phys. Chem. N.F. 4, 5/6, 297 (1955)
- [26] L. Pauling „Nature of the Chemical Bond“ Oxford 1945, p. 118 ff.
- [27] G. E. Kimball J. Chem. Phys. 8, 188 (1940)
- [28] L. Pauling „Nature of the Chemical Bond“ Oxford 1945, p. 250 ff.
- [29] M. Calvin „Chemistry of the Chelate Compounds“ New York 1954 p. 162
- [30] J. Bailar „Chemistry of Coordination Compounds“ New York 1956, p. 190 ff.
- [31] J. Chatt Nature 165, 637 (1950)
- [32] J. Chatt u. A. A. Williams J. Chem. Soc. 1951, 3061

⁺ zitiert in [7]

- [33] A. Kabesh u. R. S. Nyholm J. Chem. Soc. 1951, 3245
[34] J. Chatt u. R. G. Wilkins J. Chem. Soc. 1952, 4300
[35] R. S. Nyholm Chem. Rev. 1953, 276
[36] D. P. Craig et al. J. Chem. Soc. 1954, 332
[37] A. Todd „Perspectives in Org. Chemistry“
New York 1956
[38] H. L. Schläfer Z. Phys. Chem. N.F. 8, 5/6, 373 (1956)
[39] A. Weissberger „Organic Solvents“ New York, 1945

Anhang

(Einzelheiten der Versuche; Messergebnisse)

1. Substanzen. Die Vorschriften für die Darstellung der untersuchten Verbindungen sind bei ihrer Beschreibung im Text zitiert. Sie wurden bei allen Substanzen im wesentlichen unverändert übernommen und sollen deshalb hier nicht aufgeführt werden ¹. Analysen wurden nur von den wichtigsten Verbindungen gemacht.

a) 2-Carboxyformazylbenzol-nickel

<u>Ber.</u> :	N	13.98%	Ni	14.64%
<u>Gef.</u> :	N	13.72%	Ni	14.43%

b) 2-Hydroxyformazylbenzol-nickel

<u>Ber.</u> :	N	15.02%	Ni	15.74%
<u>Gef.</u> :	N	15.03%	Ni	15.47%

c) Pyridinadditionsprodukt von b)

<u>Ber.</u> :	Ni	13.10%
<u>Gef.</u> :	Ni	13.06%

2. Versuche mit ¹⁸O. Die experimentelle Durchführung nach der bereits beschriebenen Methode soll an einem Beispiel erläutert werden:

a) Herstellung der Substanz: 50 mg 2-Carboxyformazylbenzol werden in 8 ml Äthanol heiss gelöst und mit einem Tropfen konz. NH₃ versetzt. Dazu tropft man eine heisse Lösung von 50 mg NiSO₄ und 50 mg Natriumacetat in 0.5 ml markierten Wassers (1.105 Mol-% H₂ ¹⁸O). Es wird 10 Min. weiter erwärmt. Dann giesst man die tiefgrüne Lösung in 25 ml des gleich markierten Wassers, das mit 1 Tropfen konz. NH₃ versetzt ist. Nach einiger Zeit fällt der Komplex aus. Er wird abgesaugt, mit wenig markiertem Wasser gewaschen und bei Zimmertemperatur im Vakuumexsikkator über P₂O₅ getrocknet.

b) Umsetzung mit CO₂: 40 mg (0.1 mMol) dieses Präparats werden in ein Röhrchen eingewogen. Unter Hochvakuum werden 0.1 mMol CO₂ mit flüssiger Luft dazugefroren. Das Röhrchen wird zugeschmolzen und 4 Stdn. auf 340° erhitzt. Nach dem Abkühlen öffnet man das Röhrchen unter Hochvakuum in einem Zerschlagkolben. Zur Kondensation von Wasser usw. wird der Kolben mit CO₂/Aceton gekühlt. Das CO₂ bleibt gasförmig und wird in einer mit flüssiger Luft gekühlten Ampulle gesammelt, die direkt an das Massenspektrometer angeschlossen wird.

¹ An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. R. Wizinger für die Überlassung von Komplexbildnern danken.

c) Messung: ¹ Im Massenspektrometer (Typ: Consolidated Nier Isotope-Ratio Mass Spectrometer Model 21-201) wird das Isotopenverhältnis R der Massen 46 ($C^{16}O^{18}O$) und 44 ($C^{16}O_2$) bestimmt. Der ^{18}O -Gehalt in Atomprozent α errechnet sich aus R nach:

$$\alpha = \frac{R}{2 + R} \cdot 100$$

oder für $R \ll 1$, vereinfacht:

$$\alpha \sim \frac{R}{2} \cdot 100$$

Bei diesem Testversuch wurde gemessen:

$R = 0.004543 \pm 0.00002$, hieraus $\alpha = 0.2272 \pm 0.001$.

Dieser Wert ist deutlich grösser als derjenige des natürlichen CO_2 ($\alpha_0 = 0.2122$).

Nachdem wir uns so vergewissert hatten, dass die Methode in unseren Substanzen ^{18}O nachzuweisen gestattet, führten wir den eigentlichen Versuch durch: Eine zweite Probe wurde bei $100^\circ/10^{-2}$ mm Hg 24 Std. getrocknet; anschliessend ihr ^{18}O -Gehalt bestimmt.

Es wurde gemessen:

$R = 0.004257 \pm 0.00002$, hieraus $\alpha = 0.2128 \pm 0.001$.

α ist somit innerhalb der Fehlergrenzen gleich α_0 ; der ^{18}O -Gehalt der Probe ist nicht nachweisbar erhöht.

3. Molekulargewichtsbestimmungen: Ergebnisse s. Tabelle I und V. Alle Bestimmungen wurden in absolutem Benzol durchgeführt.

Kryoskopie: Für jede Einwaage wurden die Schmelzpunkte von Lösungsmittel und Lösung auf $\pm 0.003^\circ$ dreimal bestimmt. Die Δt -Werte sind die Mittelwerte der entsprechenden Differenzen. Sie haben somit einen Fehler von $\pm 0.006^\circ$. Dieser Fehler begrenzt die Genauigkeit der Molekulargewichte. Eine weitere mögliche Fehlerquelle wäre die Aufnahme von Luftfeuchtigkeit während der Bestimmungen.

Wir haben während zwei Stunden den Schmelzpunkt des Benzols bei Luftzutritt wiederholt bestimmt und eine Erniedrigung von höchstens 0.003° beobachtet. Der entsprechende Fehlerbeitrag kann also vernachlässigt werden.

Ebullioskopie: Auch hier wird die Genauigkeit der Molekulargewichte durch den Fehler von Δt ($\pm 0.006^\circ$) begrenzt.

¹ Herrn Dr. Max Thürkauf danke ich für die Durchführung der Messungen am Massenspektrometer.

4. Absorptionsspektren:

Lösungsmittel: Hexan wurde von aromatischen Beimengungen nach A. Weissberger [39] befreit: 8 Stdn. Schütteln mit Nitriersäure, mit konz. Schwefelsäure farblos, anschliessend mit Wasser neutral waschen. Trocknen mit Na_2SO_4 und über Natrium destillieren.

Benzollösungen: Die Substanzen wurden auf $\pm 2 \mu\text{g}$ in 50 ml Schliffmesskolben eingewogen.

Hexanlösungen: Es wurden gesättigte Lösungen bei 70° hergestellt. Ihre Konzentration durch Zurückwägen der ungelösten Substanz bestimmt; anschliessend wurde verdünnt.

Die Spektren wurden mit einem Zeiss-Spektrometer PMQ 2¹ aufgenommen. Die Extinktionen (Schichtdicke stets 1.00 cm) wurden direkt abgelesen. Wir arbeiteten mit Werten zwischen 0.1 und 0.6. Die Genauigkeit von $\log I_0/I$ beträgt dann ± 0.003 . Die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes wurde nicht überprüft.

5. Suszeptibilitäten: Es werden hier die Messungen der einzelnen Verbindungen zusammengestellt. Die Bestimmungsmethode ist bereits beschrieben. Die Tabellen III, IV, VI, VII, VIII und X geben die Mittelwerte der Ergebnisse.

1. Messungen an drei Präparaten von 2-Carboxyformazylbenzol-nickel:

Präparat 1:

Einwaage	Magnetstrom [A]	I_K [mA]	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$
103.7 mg	12.4	1 0.4620	- 0.048	- 19.2
		2 0.6985		
		3 0.4654		
	13.2	1 0.4800	- 0.051	- 20.4
		2 0.7190		
		3 0.4838		
	16.0	1 0.5232	- 0.051	- 20.4
		2 0.7796		
		3 0.5272		

Die Ablesegenauigkeit des Kompensationsstroms I_K betrug bei allen Messungen $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ [mA]

¹ Herr Dr. H. Lüthy vom Bürgerspital Basel hat in dankenswerter Weise das Spektrometer für die Messungen zur Verfügung gestellt.

Präparat 2

Einwaage	I_M [A]	I_K [mA]	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$
108.3 mg	12.4	1 0.4622	+ 0.097	+ 38.9
		2 0.6975		
		3 0.4544		
	13.2	1 0.4808	+ 0.100	+ 40.0
		2 0.7176		
		3 0.4727		
	16.0	1 0.5281	+ 0.1025	+ 41.0
		2 0.7816		
		3 0.5192		

Präparat 3

Einwaage	I_M [A]	I_K [mA]	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$
118.4 mg	12.4	1 0.4632	- 0.1935	- 77.5
		2 0.6990		
		3 0.4848		
	13.2	1 0.4806	- 0.196	- 78.3
		2 0.7194		
		3 0.5028		
	16.0	1 0.5280	- 0.1955	- 78.2
		2 0.7820		
		3 0.5515		

2. Messung des Pyridinadditionsprodukts des
2-Carboxycyanformazylbenzol-nickels

Einwaage	I_M [A]	I_K [mA]	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$
128.3 mg	12.4	1 0.4621	- 0.258	- 110.1
		2 0.6983		
		3 0.4928		
	13.2	1 0.4810	- 0.2555	- 109.2
		2 0.7185		
		3 0.5115		
	16.0	1 0.5276	- 0.259	- 110.7
		2 0.7820		
		3 0.5608		

3. Messungen an drei Präparaten des 2-Hydroxyformazylbenzol-nickels

Präparat 1

Einwaage	I_M [A]	I_K [mA]	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$
132.4 mg	12.4	1 0.4620	- 0.378	- 140.3
		2 0.6984		
		3 0.5076		
	13.2	1 0.4802	- 0.3785	- 140.7
		2 0.7180		
		3 0.5260		
	16.0	1 0.5286	- 0.374	- 139.1
		2 0.7818		
		3 0.5770		

Präparat 2

Einwaage	I_M [A]	I_K [mA]	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$
118.3 mg	12.4	1 0.4638	- 0.372	- 138.2
		2 0.6990		
		3 0.5012		
	13.2	1 0.4800	- 0.371	- 138.0
		2 0.7196		
		3 0.5180		
	16.0	1 0.5280	- 0.370	- 137.8
		2 0.7820		
		3 0.5682		

Präparat 3

Einwaage	I_M [A]	I_K [mA]	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$
121.7 mg	12.4	1 0.4630	- 0.281	- 104.6
		2 0.6978		
		3 0.4943		
	13.2	1 0.4805	- 0.282	- 104.9
		2 0.7177		
		3 0.5122		
	16.0	1 0.5280	- 0.284	- 105.5
		2 0.7816		
		3 0.5621		

3. Messung des Pyridinadditionsprodukts des
2-Hydroxyformazylbenzol-nickels. (2 Präparate)

Präparat 1

Einwaage	I_M [A]	I_K [mA]	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$
111.2 mg	12.4	1 0.4632	- 0.344	- 155.0
		2 0.6990		
		3 0.4964		
	13.2	1 0.4802	- 0.344	- 155.0
		2 0.7200		
		3 0.5139		
	16.0	1 0.5250	- 0.344	- 155.0
		2 0.7802		
		3 0.5608		

Präparat 2

Einwaage	I_M [A]	I_K [mA]	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$
124.7 mg	12.4	1 0.4628	- 0.327	- 147.3
		2 0.6986		
		3 0.5002		
	13.2	1 0.4802	- 0.325	- 146.6
		2 0.7190		
		3 0.5178		
	16.0	1 0.5283	- 0.326	- 146.9
		2 0.7816		
		3 0.5683		

4. Messung des 2-Hydroxyazobenzol- β -naphthylamin-nickels

Einwaage	I_M [A]	I_K [mA]	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$
143.1 mg	12.4	1 0.4636	- 0.397	- 126.7
		2 0.6976		
		3 0.5149		
	13.2	1 0.4805	- 0.397	- 126.5
		2 0.7180		
		3 0.5323		
	16.0	1 0.5280	- 0.391	- 124.8
		2 0.7817		
		3 0.5828		

5. Messung des zugehörigen Pyridinadditionsprodukts

Einwaage	I_M [A]	I_K [mA]	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$
148.2 mg	12.4	1 0.4627	- 0.535	- 212.8
		2 0.6983		
		3 0.5342		
	13.2	1 0.4813	- 0.535	- 212.9
		2 0.7180		
		3 0.5528		
	16.0	1 0.5276	- 0.538	- 213.3
		2 0.7820		
		3 0.6041		

6. Messung des 2-Carboxyformazylbenzol-kupfers

Einwaage	I_M [A]	I_K [mA]	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$
121.8 mg	12.4	1 0.4630	+ 2.90	+ 1177
		2 0.6976		
		3 0.1550		
	13.2	1 0.4810	+ 2.90	+ 1177
		2 0.7182		
		3 0.1715		
	16.0	1 0.5273	+ 2.90	+ 1177
		2 0.7820		
		3 0.1943		

7. Messung des 2-Hydroxyformazylbenzol-kupfers

Einwaage	I_M [A]	I_K [mA]	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$
132.7 mg	12.4	1 0.4623	+ 2.116	+ 801.6
		2 0.6980		
		3 0.2181		
	13.2	1 0.4807	+ 2.117	+ 801.7
		2 0.7175		
		3 0.2347		
	16.0	1 0.5278	+ 2.127	+ 802.7
		2 0.7816		
		3 0.2636		

Beide Messungen wurden bei 20° durchgeführt.

Curriculum vitae.

Am 14. August 1929 wurde ich, Werner Freiesleben, als Sohn des Diplomchemikers Dr. Oskar Freiesleben und seiner Ehefrau Greta, geb. Lamb in Augsburg geboren. Von 1936 bis 1940 besuchte ich in München die Volksschule und ab 1940 die Oberrealschule in München-Pasing, die ich 1948 absolvierte. Im Wintersemester 1949/50 begann ich das Chemiestudium an der Techn. Hochschule München. Im Sommersemester 1950 ging ich an die Universität München, wo ich im Sommersemester 1953 mein Diplomvorexamen ablegte. Vom September 1953 bis Juni 1954 studierte ich als Fulbright-Stipendiat am Polytechnic Institute of Brooklyn in New York. An der Universität München legte ich im Januar 1956 das Diplomexamen ab.

Im Wintersemester 1955/56 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. F. Grün am Phys.-Chem.-Institut der Universität Basel mit Vorarbeiten zu dieser Dissertation, die ich im Sommersemester 1958 abschloss.

Am 3. Februar 1958 heiratete ich Frl. Elisabeth Endres aus München.

Im Verlauf meiner Studien besuchte ich die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren und Dozenten:

Asselmeyer, Bearth, Becker, Bertho, Bumke, Dickel, Fallab, Gerlach, Gistl, Goldschmidt, Grün, Guardini, Hieber, Huisgen, Hüttel, Kalb, Klages, Labhardt, Lersch, Lux, Miescher, Overberger, Rollwagen, Sauer, Schmeisser, E. Schmidt, Schwab, Seel, Vetter, Wenk, Wiberg, Wieland und Wille.

